

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05028549
PUBLICATION DATE : 05-02-93

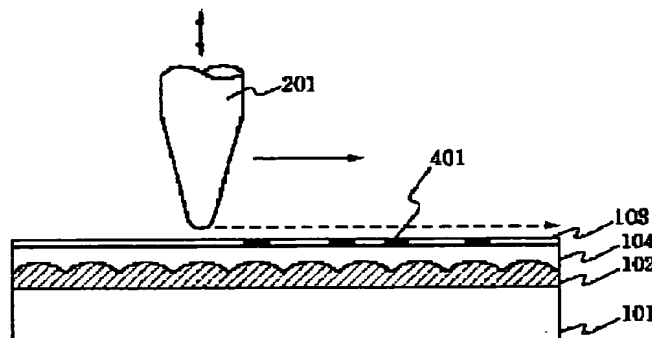
APPLICATION DATE : 23-07-91
APPLICATION NUMBER : 03205625

APPLICANT : CANON INC;

INVENTOR : MORIKAWA YUUKO;

INT.CL. : G11B 9/00

TITLE : RECORDING MEDIUM AND
INFORMATION PROCESSOR



ABSTRACT : **PURPOSE:** To assure the smoothness and hydrophobic property of the recording surface of the recording medium which executes recording, reproducing, etc., of information by using a probe electrode applying the principle of STM and eventually to attain high S/N, high-density recording, reproducing, etc., by high-speed access.

CONSTITUTION: This recording medium is used for the information processor for executing recording, reproducing, etc., of the information by detecting the current flowing in an element by the probe electrode and is constituted by providing an amorphous carbon layer 104 on a substrate electrode 102 to be disposed opposite to the probe electrode 201 and laminating a recording layer 103 having an electric memory effect on this amorphous carbon layer 104.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-28549

(43) 公開日 平成5年(1993)2月5日

(51) Int.Cl.⁵

G 1 1 B 9/00

識別記号

庁内整理番号

9075-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6(全15頁)

(21) 出願番号 特願平3-205625

(22) 出願日 平成3年(1991)7月23日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 河出 一佐哲

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 石崎 明美

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 森川 有子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

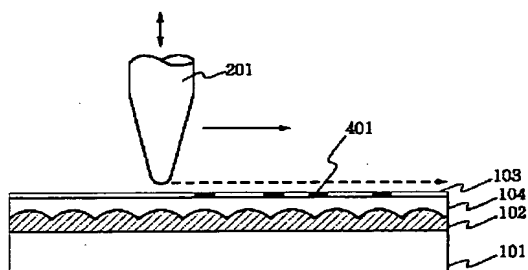
(74) 代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 記録媒体及び情報処理装置

(57) 【要約】

【目的】 S T Mの原理を応用した、プローブ電極を用いて情報の記録再生等を行う記録媒体の記録面の平滑性、疎水性を確保し、その結果として、高S/N比、高速アクセスによる高密度の記録再生等を達成することにある。

【構成】 プローブ電極により素子に流れる電流を検出して情報の記録再生等を行う情報処理装置に用いる記録媒体であって、プローブ電極201と対向配置する基板電極102上にアモルファスカーボン層104を設け、該アモルファスカーボン層104上に電気メモリー効果を有する記録層103を積層した記録媒体、を特徴とする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プローブ電極により素子に流れる電流を検出して情報の記録再生等を行う情報処理装置に用いる記録媒体であって、プローブ電極と対向配置する基板電極上にアモルファスカarbon層を設け、該アモルファスカarbon層上に電気メモリー効果を有する記録層を積層したことを特徴とする記録媒体。

【請求項2】 前記記録層の膜厚が、数オングストローム以上100オングストローム以下であることを特徴とする請求項1記載の記録媒体。

【請求項3】 前記記録層が、有機化合物の単分子膜又は該単分子膜を累積した累積膜を有していることを特徴とする請求項1又は2記載の記録媒体。

【請求項4】 前記記録層が、LB法によって形成された有機化合物の単分子膜又は該単分子膜を累積した累積膜であることを特徴とする請求項1又は2記載の記録媒体。

【請求項5】 前記記録層が、分子中に共役 π 電子系を持つ群と σ 電子準位を持つ群とを有する有機化合物の単分子膜又は該単分子膜を累積した累積膜を有することを特徴とする請求項1又は2記載の記録媒体。

【請求項6】 請求項1～5いずれか一つに記載の記録媒体と、該記録媒体に対向配置させたプローブ電極と、該記録媒体とプローブ電極間に電圧を印加する手段と、該記録媒体とプローブ電極間に流れるトンネル電流を検知する手段とを、少なくともも有して情報の記録又は再生又は消去を行うことを特徴とする情報処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、走査型トンネル顕微鏡の原理を応用した大容量高密度記録媒体に使用される記録媒体及びそれを用いた情報処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、メモリー素子の用途はコンピュータ及びその関連機器、ビデオディスク、デジタルオーディオディスク等のエレクトロニクス産業の中核をなすものであり、その開発も活発に進んでいる。メモリー素子に要求される性能は一般的には

- (1) 高密度で、記録容量が大きい
- (2) 記録・再生の応答速度が速い
- (3) エラーレートが小さい
- (4) 消費電力が少ない
- (5) 生産性が高く、価格が安い等が挙げられる。

【0003】 従来までは、磁性体や半導体を素材とした磁気メモリー、半導体メモリーが主流であったが、近年レーザー技術の進展に伴い、有機色素、フォトリソマーなどの有機薄膜を用いた安価で高密度な記録媒体を用いた光メモリー素子などが登場してきた。

【0004】 一方、最近、導体の表面原子の電子構造を直接観測できる走査型トンネル顕微鏡（以後STMと略

2

す）が開発され（ジー・ビーニツヒら、フェルベティカ フィジカ アクタ、55, 726 (1982)）、単結晶、非晶質を問わず実空間像の高い分解能の測定ができるようになり、しかも、媒体に電流による損傷を与えることなく低電力で観測できる利点をも有し、更に大気中でも動作させることが可能であるため広範囲な応用が期待されている。

【0005】 かかるSTMは、金属の探針（プローブ電極）と導電性物質の間に電圧を加えて1nm程度の距離まで近づけると、その間にトンネル電流が流れることを利用している。この電流は両者の距離変化に非常に敏感であり、トンネル電流を一定に保つように探針を走査することにより実空間の表面構造を描くことができると同時に、表面原子の全電子雲に関する種々の情報を読みとることができる。

【0006】 この際、面内方向の分解能は0.1nm程度である。従って、STMの原理を応用すれば十分に原子オーダー（0.数nm）での高密度記録再生を行うことが可能である。この際の記録再生方法としては、プローブ電極と基板電極間に局所的電界を加えることにより、基板電極の表面形状を局所的に変化させる方法や、粒子線（電子線、イオン線）或はX線等の高エネルギー電磁波及び可視・紫外光等のエネルギー線を用いて適当な記録層の表面状態を変化させて記録を行いSTMで再生する方法や、記録層として電圧・電流のスイッチング特性に対してメモリー効果をもつ材料、例えば π 電子系有機化合物やカルコゲン化合物類の薄膜層を用いて、記録・再生をSTMを用いて行う方法等が提案されている。この方法によれば、記録のビットサイズを10nmとすれば、 10^{12} bit/cm²もの大容量記録再生が可能である。

【0007】 図3にSTMを応用した記録再生装置の構成例を示す。以下、図面に従って説明する。本図の中心にあるものが、基板101、基板電極102、記録層103からなる記録媒体である。201はプローブ電極、202はXYステージ、203はプローブ電極の支持体、204はプローブ電極をZ方向に駆動するZ軸リニアアクチュエータ、205、206はXYステージをそれぞれX、Y方向に駆動するリニアアクチュエータである。

【0008】 301はプローブ電極201から記録層103を介して電極層102へ流れるトンネル電流を検出する増幅器である。302はトンネル電流の変化をプローブ電極201と記録層103の間隙距離に比例する値に変換するための対数圧縮器、303は記録層103の表面凹凸成分を抽出するための低域通過フィルタである。304は基準電圧 V_{ref} と低域通過フィルタ303の出力との誤差を検出する誤差増幅器、305はZ軸リニアアクチュエータ204を駆動するドライバーである。306はXYステージの位置制御を行う駆動回路で

3

ある。307はデータ成分を分離する高域通過フィルタである。

【0009】207はプローブ電極201と電極102の間に記録・再生・消去用のパルス電圧を印加するための回路である。パルス電圧を印加するときプローブ電流が急激に変化するためドライバー305は、その間出力電圧を一定になるように、HOLD回路をONになるように制御している。

【0010】図4に、従来例の記録再生装置の主要部の模式図である記録媒体1の断面とプローブ電極201の先端を示す。本図中、401は記録層103に記録されたデータビット、402は基板101上に電極層102を形成したときにできた結晶粒である。この結晶粒402の大きさは電極層102の材料として通常の金属を用い、真空蒸着法やスパッタ法等により形成した場合30～50nm程度である。

【0011】プローブ電極201と記録層103との間隙は、図3に示された回路構成により一定に保つことができる。即ち、プローブ電極201と記録層103の間に流れるトンネル電流を検出し対数圧縮器302、低域通過フィルタ303を介した後、この値を基準電圧と比較し、この比較値が零に近付くようにプローブ電極201を支持するZ軸リニアアクチュエータ204を制御することにより、プローブ電極201と記録層103の間隙を一定にすることができる。

【0012】さらに、XYステージ202を駆動することにより、記録媒体の表面をプローブ電極201がなぞり、a点(図3)の信号の高域周波数成分を分離することにより、記録層103のデータを検出できる。

【0013】このときのa点の信号の周波数に対する信号強度スペクトラムを図5に示す。 f_0 以下の周波数成分の信号は基板101の反り、歪等による媒体の緩やかな起伏によるものである。 f_1 を中心とした信号は記録層103の表面の凹凸によるもので、主として電極材料形成時に生じる結晶粒402によるものである。 f_2 は記録データの搬送波成分で、403はデータ信号帯域を示す。 f_3 は記録層103の原子、分子配列から生じる信号成分である。また、 f_1 はトラッキング信号である。図3の記録再生装置においては図示されていないが、トラッキング信号 f_1 は、データ列をプローブ電極201が追跡できるようにするための信号で、媒体上に段差を形成するか、トラックから外れると検出できる信号を書き込むことにより実現している。

【0014】また、基板電極の形成方法としては、以上述べた方法とは別に、真空蒸着において結晶性基板を加熱し基板上に生じるエピタキシャル成長を利用し、基板電極を形成するという高結晶性・高配向性膜形成の観点からの試みや、通常の蒸着基板を加熱処理して、基板電極層を再結晶化する試みがある。

【0015】

4

【発明が解決しようとする課題】従来例に示された基板電極を記録再生装置に使用される記録媒体に用いた場合、以下のような問題点があった。

【0016】(1) 通常の蒸着方法で基板電極を形成する場合

①. STMの特徴である高分解能を生かし高密度記録を行うには、データ信号帯域403を f_1 と f_3 の間に置くことが好ましい。この場合、データ成分を分離するため遮断周波数 f_c の高域通過フィルタ307を用いる。しかしながら、 f_1 の信号成分の裾野がデータ信号帯域403と重なっている。これは f_1 の信号成分が電極層102の結晶粒402に起因しているためであり、結晶粒402の30～50nmに対しデータの記録サイズ及びビット間隔が1～10nmと接近していることによる。

【0017】このため、データ再生のS/Nが低下する恐れがあった。

【0018】②. トラッキング信号 f_1 は f_0 の近傍にしか置くことができない。このため、トラッキング信号 f_1 はデータ信号帯域に比べかなり低い周波数となってしまい、トラッキングのデータ追跡精度が落ちる。このことは、結果としてデータの読み取り誤り率を高くして、記録再生装置としての信頼性を低下させている。

【0019】(2) エピタキシャル成長を利用して基板電極を形成する場合

③. エピタキシャル成長を利用した方法は、基板を高温の、ある一定温度に保つことが困難であることと、また、使用できる基板が結晶性の物に限られるという問題点がある。

【0020】(3) 通常の蒸着方法で形成した基板電極を加熱処理する場合

④. この方法では上述①、②の課題を防ぐほどの平滑性を達成しようすると、基板電極膜にダメージが加わる場合が必要であった。

【0021】すなわち、本発明の目的とするところは、上述した従来技術の問題点に鑑み、アモルファスカーボン層を用いた電氣的な高密度記録・再生等を行える高いS/N比、高速アクセスが得られる記録媒体及びそれを用いた情報処理装置を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明の特徴とするところは、プローブ電極により素子に流れる電流を検出して情報の記録再生等を行う情報処理装置に用いる記録媒体であって、該プローブ電極と対向配置する基板電極上にアモルファスカーボン層を設け、該アモルファスカーボン層上に電気メモリー効果を有する記録層を積層した記録媒体、としている点にある。

【0023】また、前記記録層の膜厚が数オングストローム以上100オングストローム以下、好ましくは数オングストローム以上30オングストローム以下である記録媒体にある。

【0024】さらには、前記録層が、有機化合物の単分子膜又は該単分子膜を累積した累積膜を有している記録媒体を特徴とするものである。

【0025】また、かかる単分子膜または累積膜がラングミュアプロジェクト法（LB法）によって成膜した膜であり、前記有機化合物が分子中に共役 π 電子系を持つ群と σ 電子準位を持つ群とを有する記録媒体をも特徴としている。

【0026】前記アモルファスカーボン層は、下地である基板電極の材料に関わらず、該基板電極表面に存在した凹凸を緩和し平坦化する作用がある。しかも、LB法により単分子膜を累積して記録層を形成する際には、親水性を有する材料を使用した基板電極の場合疎水化処理を行わなければならないが、本発明ではアモルファスカーボン層は疎水性であるために、平坦化と同時に疎水化も実現可能となる。尚、アモルファスカーボンは導電性材料であり、基板電極としての役割も同時に果たしている。

【0027】本方法により、基板電極の材質に拘わらず表面を平坦化することが可能であり、かつ疎水化が同時に実現される。その結果、プローブ電極を用いた電気的な高密度の記録・再生を行う場合において、高いS/N比、高速アクセスが得られる記録媒体を容易に提供することが可能となる。

【0028】さらに、本発明の特徴とするところは、上述のような記録媒体と、該記録媒体に対向配置させたプローブ電極と、該記録媒体とプローブ電極間に電圧を印加する手段と、該記録媒体とプローブ電極との間に流れるトンネル電流を検知する手段、とを少なくとも有して情報の記録又は再生を行う情報処理装置、としている点にある。

【0029】以下、本発明について詳細に説明する。

【0030】本発明の記録媒体の一例として、図1にその断面図を示す。本発明に用いられる基板101としては、基板電極102を支持するために用いるので、表面がある程度平滑であればどのような材料を用いても良いが、基板電極の形成法によって若干利用できる基板材料は限定される。

【0031】この様な基板上に形成する基板電極の材料としては、高い導電性を有するものであればよく、例えばAu、Pt、Ag、Pd、Al、In、Sn、Pd、Wなどの金属やこれらの合金、さらにはグラファイトやシリサイド、またさらにはITOなどの導電性酸化物を始めとして数多くの材料が挙げられ、これらの本発明への適用が考えられる。かかる材料を用いた電極形成法としても、従来公知の薄膜技術で十分である。

【0032】本発明における、アモルファスカーボン層104の形成に関しても、従来公知の薄膜技術で充分であり、真空蒸着法（抵抗加熱法）等が挙げられる。また、アモルファスカーボン層の膜厚に関しては、基板電

極の平滑性にもよるが、3nm以上が好ましい。

【0033】本発明で用いる記録層103の形成に関しては、具体的には蒸着法やクラスターイオンビーム法等の適用も可能であるが、制御性、容易性、再現性、そして、記録層表面の平滑性から公知の従来技術の中ではLB法が極めて好適である。

【0034】このLB法によれば、1分子中に疎水性部位と親水性部位とを有する有機化合物の単分子膜またはその累積膜を基板上に容易に形成することができ、分子オーダーの厚みを有し、かつ大面積にわたって均一、均質で基板電極の平滑性を反映した平滑性を持つ有機超薄膜を安定に供給することができる。

【0035】かかるLB法は、分子内に親水性部位と疎水性部位とを有する構造の分子において、両者のバランス（両親媒性のバランス）が適度に保たれているとき、分子は水面上で親水性基を下に向けて単分子の層になることを利用して単分子膜またはその累積膜を形成する方法である。

【0036】ここで、疎水性部位を構成する基としては、一般に広く知られている飽和及び不飽和炭化水素基や縮合多環芳香族基及び鎖状多環フェニル基等の各種疎水基が挙げられる。これらは、各々単独又はその複数が組み合わせられて疎水性部位を構成する。

【0037】一方、親水性部位の構成要素として最も代表的なものは、例えばカルボキシル基、エステル基、酸アミド基、イミド基、ヒドロキシル基、更にはアミノ基（1、2、3級及び4級）等の親水性基等が挙げられる。これらも各々単独又はその複数が組み合わせられて上記分子の親水性部分を構成する。

【0038】これらの疎水性基と親水性基をバランス良く併有し、絶縁性を有する有機分子であれば、水面上で単分子膜を形成することが可能であり、本発明に対して極めて好適な材料となる。

【0039】本発明で用いる記録層としては、電流-電圧特性に於いてメモリースイッチング現象（電気メモリー効果）を有する材料、例えば、共役 π 電子系をもつ群と σ 電子準位のみを有する群を併有する分子を電極上に積層した有機単分子膜あるいはその累積膜を用いることが可能となる。電気メモリー効果は前記の有機単分子膜、その累積膜等の薄膜を一對の電極間に配置させた状態でそれぞれ異なる2つ以上の導電率を示す状態（図7：ON状態、OFF状態）へ遷移させることが可能なしきい値を越えた電圧を印加することにより、可逆的に低抵抗状態（ON状態）および高抵抗状態（OFF状態）へ遷移（スイッチング）させることができる。また、それぞれの状態は電圧を印加しなくとも保持（メモリー）しておくことができる。

【0040】一般に、有機材料のほとんどは絶縁性もしくは半絶縁性を示すことから、本発明に適用可能な、共役 π 電子系を持つ群を有する有機材料は著しく多岐にわ

たる。

【0041】本発明に好適な π 電子系を有する色素の構造としては、例えばフタロシアニン、テトラフェニルポルフィリン等のポルフィリン骨格を有する色素、スクアリウム基及びクロコニックメチン基を結合鎖として持つアズレン系色素及びキノリン、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール等の2個の含窒素複素環をスクアリウム基及びクロコニックメチン基により結合したシアニン系類似の色素、またはシアニン色素、アントラセン及びピレン等の縮合多環芳香族、及び芳香環及び複素環化合物が重合した鎖状化合物及びジアセチレン基の重合体、さらにはテトラシアノキノジメタンまたはテトラシアフルバレンの誘導体およびその類縁体およびその電荷*

*移動錯体、またさらにはフェロセン、トリスピリジンルテニウム錯体等の金属錯体化合物が挙げられる。

【0042】本発明に好適な高分子材料としては、例えばポリアクリル酸誘導体等の付加重合体、ポリイミド等の縮合重合体、ナイロン等の開環重合体、バクテリオロドプシン等の生体高分子が挙げられる。

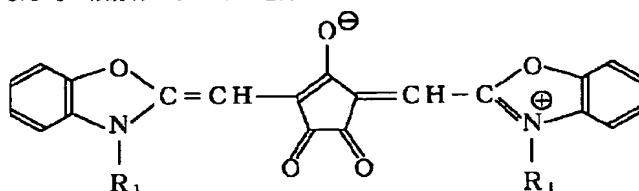
【0043】具体例としては、例えば下記の如き分子等が挙げられる。

<有機材料>

【1】クロコニックメチン色素

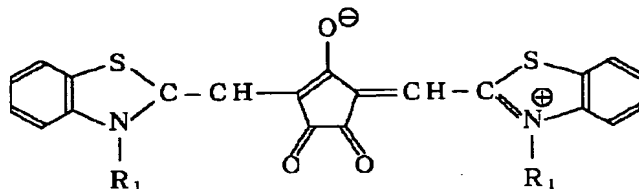
【0044】

【化1】



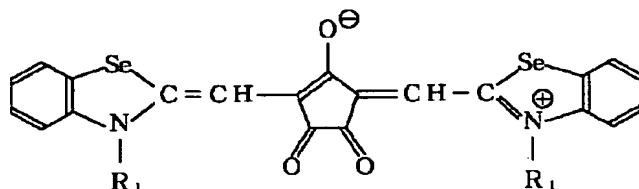
【化2】

【0045】



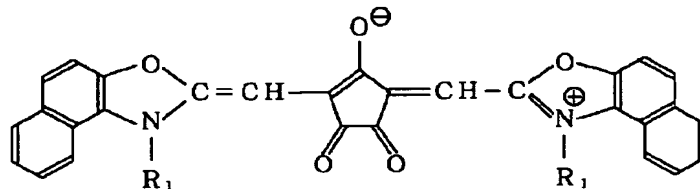
【化3】

【0046】



【化4】

【0047】



【化5】

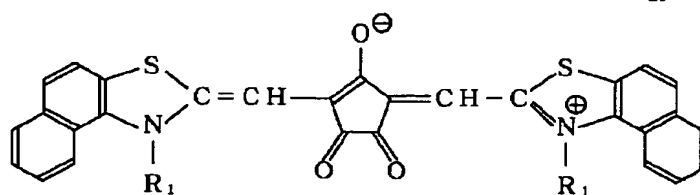
【0048】

(6)

特開平5-28549

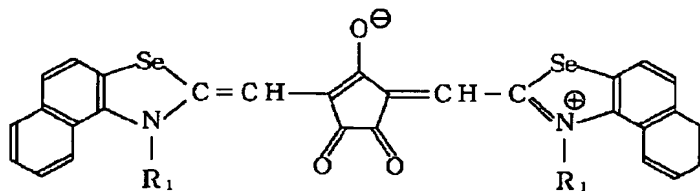
9

10



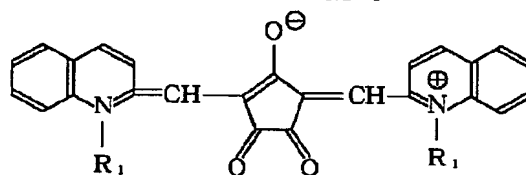
【0049】

【化6】



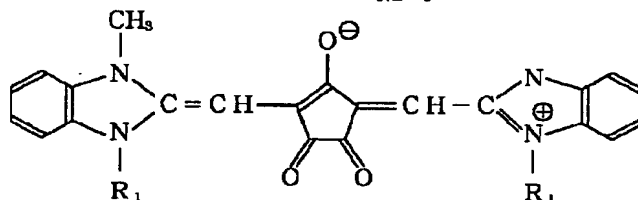
【0050】

【化7】



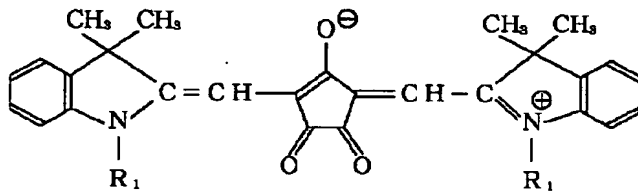
【0051】

【化8】



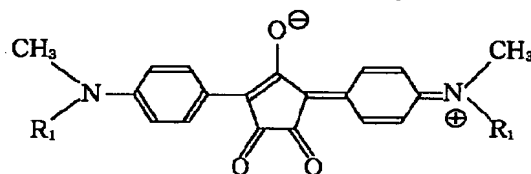
【0052】

【化9】



【0053】

【化10】

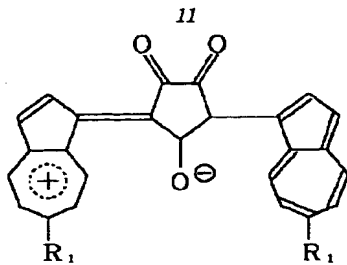


【0054】

【化11】

(7)

特開平5-28549



ここでR₁は前述のσ電子準位をもつ群に相当したもので、しかも水面上で単分子膜を形成しやすくするために導入された長鎖アルキル基で、その炭素数nは5 ≤ n ≤ 30が好適である。

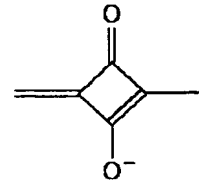
[11] スクアリリウム色素

12

* [1] で挙げた化合物のクロコニックメチン基を下記の構造を持つスクアリリウム基で置き換えた化合物。

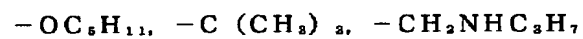
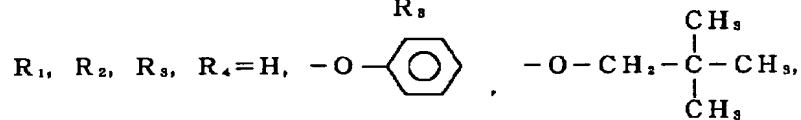
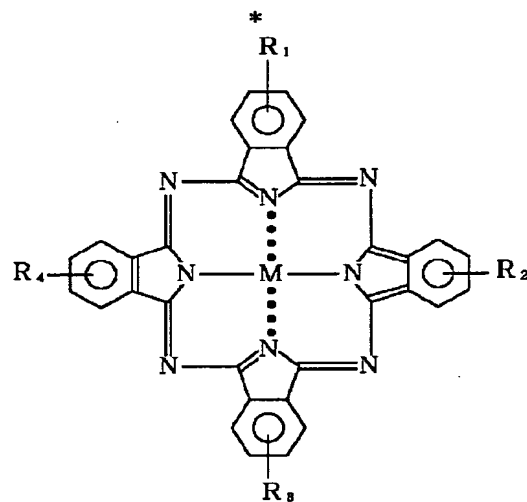
[0055]

[化12]



[0056]

[化13] [111] ポルフィリン系色素化合物



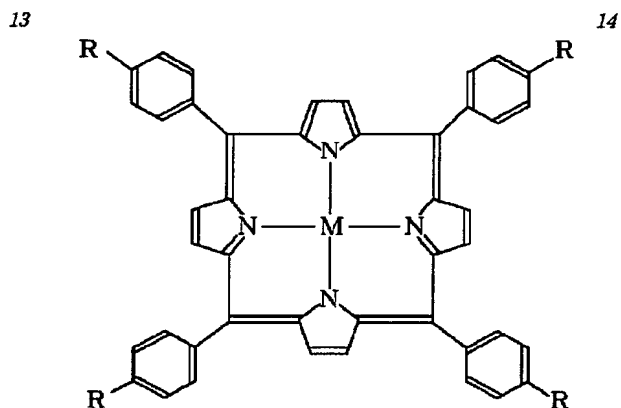
[0057]

M = H₂, Cu, Ni, Al-C1 及び希土類金属イオン

[化14]

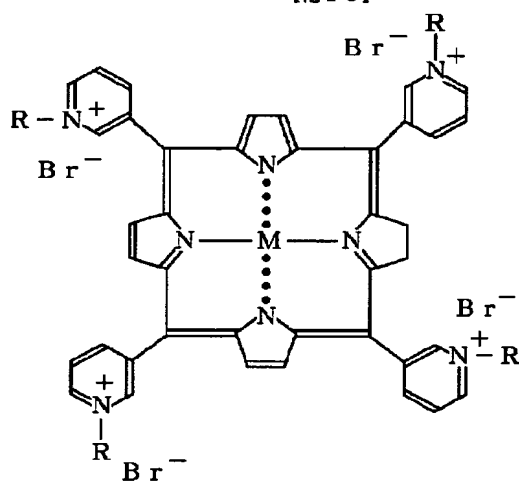
(8)

特開平5-28549


 $R = \text{OCH}(\text{COOH})\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \quad 5 \leq n \leq 25$
 $M = \text{H}_2, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Al-C1} \text{ 及び希土類金属イオン}$

[0058]

[化15]

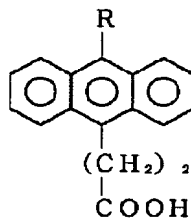

 $R = \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \quad 5 \leq n \leq 25$
 $M = \text{H}_2, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Al-C1} \text{ 及び希土類金属イオン}$

Rは単分子膜を形成しやすくするために導入されたもので、ここで挙げた置換基に限るものではない。又、 $R_1 \sim R_4$, Rは前述した σ 電子準位をもつ群に相当している。

[IV] 縮合多環芳香族化合物

[0059]

[化16]

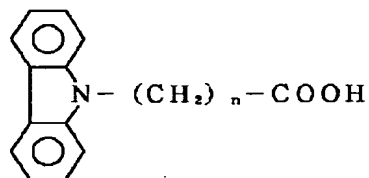
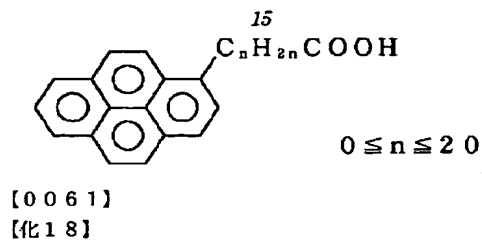

 $R = \text{C}_4\text{H}_9 \sim \text{C}_{12}\text{H}_{25}$

[0060]

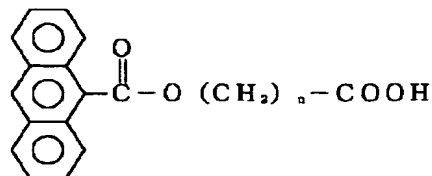
[化17]

(9)

特開平5-28549

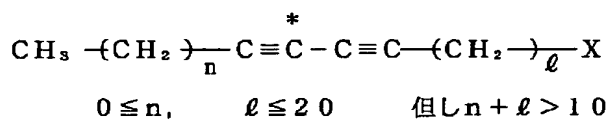


* [0062]
[化19]



[V] ジアセチレン化合物

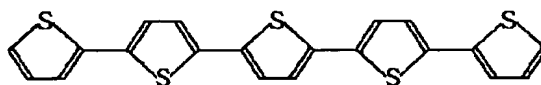
10 [0063]
[化20]



Xは親水基で一般的には-COOHが用いられるが-O ※ [0064]
H, -CONH₂等も使用できる。 [化21]

[VI] その他

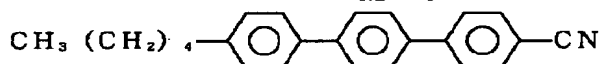
※20



Quinquethienyl

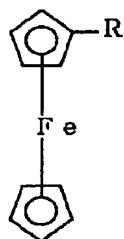
[0065]

[化22]



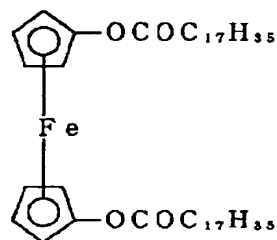
[0066]

[化23]

 $R = CONHC_{18}H_{37},$ $OCOC_{17}H_{35}$

[0067]

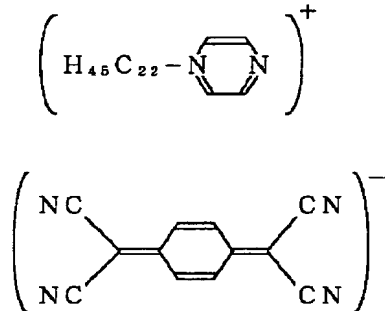
[化24]



50 [0068]

17

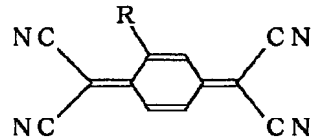
【化25】



ポリイミド

*【0069】

【化26】

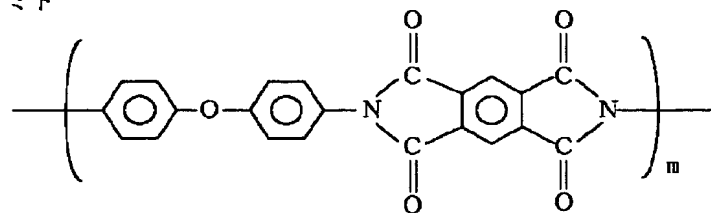
R = C₁₈H₃₇

<有機高分子材料>

10【0070】

【化27】

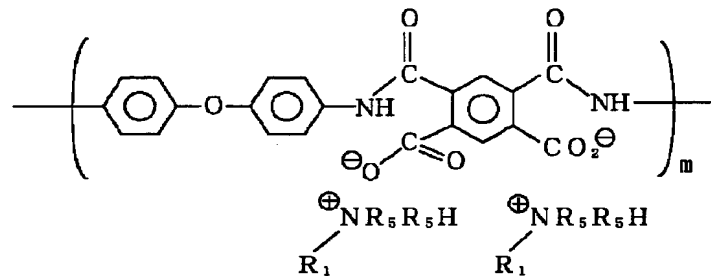
*



【0071】

ポリアミック酸

【化28】



ここで、R₁は水面上で単分子膜を形成し易くするために導入された長鎖アルキル基で、その炭素数nは5 ≤ n ≤ 30が好適である。また、R₅は短鎖アルキル基であり、炭素数nは1 ≤ n ≤ 4が好適である。重合度mは100 ≤ m ≤ 5000が好適である。

【0072】以上、具体例として挙げた化合物は基本構造のみであり、これら化合物の種々の置換体も本発明において好適であることは言うにおよばない。尚、上記以外でもLB法に適している有機材料、有機高分子材料であれば、本発明に好適なのは言うまでもない。例えば、近年研究が盛んになりつつある生体材料（例えばバクテリオリドプシンやチトクロームC）や合成ポリペプチド（PBLG）等も適用が可能である。

【0073】これらの共役π電子系を有する化合物の電気メモリー効果は、数10 μm以下の膜厚のもので観測されているが、記録・再生時にプローブ電極と基板電極間に流れるトンネル電流を用いるため、プローブ電極と基板電極間にトンネル電流が流れるよう両者間の距離を

近づけなければならないので、本発明の記録層の膜厚は、0.数nm以上10nm以下、好ましくは、0.数nm以上3nm以下である。

【0074】また、プローブ電極201の材料は、導電性を示すものであれば何を用いてもよく、例えばPt、Pt-Ir、W、Au、Ag等が挙げられる。プローブ電極201の先端は、記録・再生・消去の分解能を上げるためできるだけ尖らせる必要がある。本発明では、針状の導電性材料を電解研磨法を用い先端形状を制御して、プローブ電極201を作製しているが、プローブ電極201の作製方法及び形状は何らこれに限定するものではない。

【0075】更には、プローブ電極201の本数も1本に限る必要もなく、位置検出用と記録・再生用とを分ける等、複数のプローブ電極を用いても良い。このプローブ電極201から記録層103に電圧を印加することによって記録・再生を行う。

【0076】本発明に係る情報処理装置を示した図3中

19

a 点の信号の周波数スペクトラムを図2に示す。 f_0 以下の周波数成分の信号は基板101の反り、歪等による媒体の緩やかな起伏によるものである。 f_2 は記録データの搬送波成分で、403はデータ信号帯域を示す。 f_3 は記録層103の原子、分子配列から生じる信号成分である。また、 f_1 はトラッキング信号である。 f_1 を中心とした信号は基板の表面の僅かな凹凸を反映したものであり、この凹凸はデータの記録信号と同等もしくは記録信号より小さくなるような基板を用意している。この凹凸の変化はSTMを応用した記録再生では1nm以下である。また、本発明による記録媒体では記録層103表面の平滑面の大きさが1 μ m角以上になる。

【0077】このこと、基板電極上にアモルファスカーボン層を設けた記録媒体を用いることにより、以下のような作用効果がある。

①. 記録層103表面の凹凸による信号成分 f_1 とデータ信号帯域403は重なり合うことはなく、 f_1 のスペクトラムの広がりによるS/Nの低下はない。即ち、データ誤り率を小さくすることができる。

②. トラッキング信号 f_1 をデータ信号帯域403の近傍に置くことができる。つまり、トラッキング信号 f_1 の周波数を高く採れることから、トラッキングの追跡精度を十分に確保することができる。

③. トラッキング信号 f_1 の周波数が高いことから、このトラッキングのための溝を記録媒体へ形成する場合はデータビット401サイズとほぼ同程度の形状で良く、記録密度を犠牲にすることなくトラッキングを行うことができる。

④. 記録層103表面の凹凸がないため、記録層103表面とプローブ電極201との間隙を一定にしながらXY走査を行うときの、プローブ電極201のZ軸の変位は少ない。このため極めて高速にXYステージを駆動することができる。

⑤. 記録層103表面の凹凸がないことから、プローブ電極201の先端、即ちトンネル電流が流れる先端原子の位置が安定して選択される。また凹凸のある記録層103表面でみられるようなプローブ電極201の複数の原子と記録層103との間で、トンネル電流が流れるゴースト現象がなくなる。

⑥. 基板電極の真空蒸着において、結晶性基板を加熱し、かかる基板上にエピタキシャル成長を利用し基板電*

20

*極を形成する方法に比べて、複雑な工程が全く不要となり、また、結晶性基板以外の基板に使用することができる。

【0078】

【実施例】以下、本発明を実施例に従って説明する。

【0079】(実施例1) 光学研磨したガラス基板(コーニング社製#7059)を中性洗剤およびトリクレンをを用いて洗浄して基板101とした。続いて、基板101上にスパッタ法により厚さ100nmのITOを成膜して基板電極102を形成した。さらに、ITO基板電極上にカーボンを真空蒸着法(抵抗加熱)により成膜した。これによりカーボンはITO電極上にアモルファス状に成膜され、アモルファスカーボン層104が形成された。アモルファスカーボン層の膜厚は5nm、10nm、20nmの3種類を成膜した。ITO表面の性質は本来親水性であるがアモルファスカーボンの被膜により疎水性を示した。これにより、従来の疎水化処理が不要となった。かかる基板を担体として、下記LB法によりポリイミド(以下PIと略記する)単分子膜を累積し、これを記録層103とした。

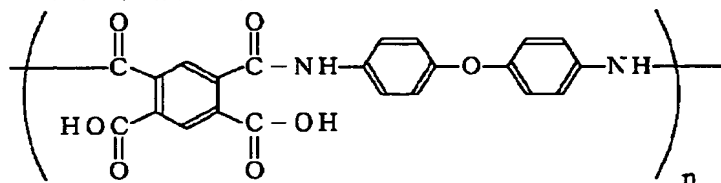
【0080】以下に、このLB膜の成膜方法を示す。

【0081】化29式に示すポリアミック酸(以下PAと略す)をN,N-ジメチルアセトアミド-ベンゼン混合溶液(1:1V/V)に溶解させた(単量体換算濃度 1×10^{-3} M)後、別途調整したN,N-ジメチルオクタデシルアミンの同溶媒による 1×10^{-3} Mとを1:2(V/V)に混合して、化30式に示すポリアミド酸オクタデシルアミン塩溶液を調整した。かかる溶液を、20℃の純水上に展開し、水面から溶媒を蒸発除去させた後、その表面圧を25mN/mに高めて水面上単分子膜を形成させた。

【0082】次に、この表面圧を一定に保持したまま、前記基板を水面に横切るように速度5mm/分で静かに浸漬し、更に引き上げる動作を繰り返して4層のY形単分子膜の累積を行った。最後に、かかる基板を300℃で10分間熱処理することによりPA累積膜をイミド化して(化31式)、記録層103となるPI薄膜を形成し、記録媒体1を得た。

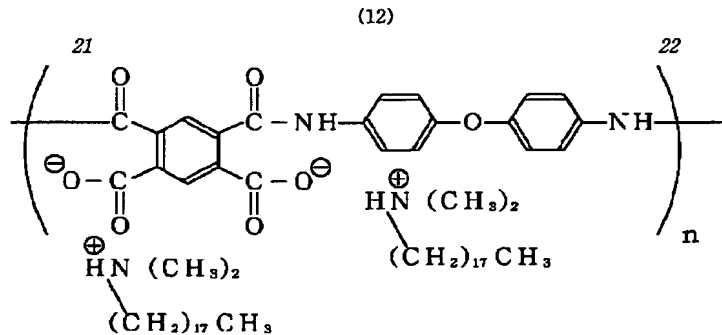
【0083】

【化29】



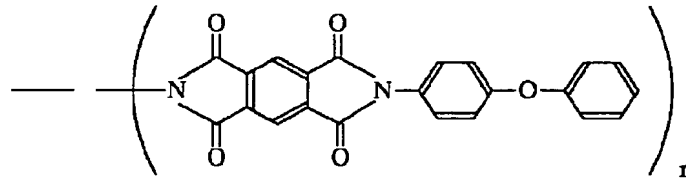
【化30】

【0084】



【0085】

【化31】



次に、上述した方法により作製した記録媒体を、図3に示す情報処理装置のXYステージ202上に設置し、白金/ロジウムのプロープ電極201を用いて表面形状を調べたところ、記録媒体の表面がアモルファスカーボン層の平滑性を反映しており、アモルファスカーボン層の膜厚が20nmの記録媒体は、10μm角において表面凹凸は1nm以下であった（他の記録媒体は、若干の凹凸が観察された）。

【0086】すなわち、ITO基板電極の結晶粒界部分に存在した数nm～数10nmの凹凸が、アモルファスカーボン層によって緩和され、平滑性が向上していることが確認された。

【0087】次に、アモルファスカーボン層の膜厚が20nmの記録媒体について、記録・再生・消去の実験を行った。プロープ電極201と記録媒体の電極層102との間に+1.5Vの電圧を印加し、電流をモニターしながらプロープ電極201と記録層103表面との距離(Z)を調整した。この時、プロープ電極201と記録層103表面との距離Zを制御するためのプロープ電流I_pを、10⁻¹⁰A≧I_p≧10⁻¹¹Aになるように設定した。

【0088】次に、プロープ電極201を走査させながら、10nmピッチで情報の記録を行った。かかる情報の記録は、プロープ電極201を+側、電極層102を-側にして、電気メモリー材料（ポリイミドLB膜1層）が低抵抗状態（ON状態）に変化する図6に示すしきい値電圧V_{th} ON以上の矩形パルス電圧を加えた。その後、プロープ電極201を記録開始点に戻し、再び記録層103上を走査させた。この時、記録の読み出し時に於いては、Z=一定になるように調整した。その結果、記録ビットに於いては、10nA程度のプロープ電流が流れ、ON状態となっていることが示された。

【0089】なお、プロープ電圧を電気メモリー材料が

ON状態からOFF状態に変化するしきい値電圧V_{th} OFF以上の10Vに設定、再び記録位置をトレースした結果、全ての記録状態が消去されOFF状態に遷移したことも確認した。

【0090】（実施例2）実施例1に対して真空蒸着により形成する基板電極102の材料をAgに変えた以外は、実施例1と全く同様にして3種類の記録媒体1を作製した。ただし、Ag表面の性質は本来親水性であるが、アモルファスカーボン層の形成により疎水性となっており、疎水化処理を省くことができた。

【0091】次に、実施例1と同様に、かかる記録媒体の表面凹凸形状を調べたところ、アモルファスカーボン層厚が5nm、10nm、20nmの全てのものに関し、10μm角においてその表面の凹凸は1nm以下であった。

【0092】さらに記録・再生・消去の実験を行ったところ、実施例1と同様の結果を得た。

【0093】（実施例3）実施例1に対して真空蒸着により形成する基板電極102の材料をAuに変えた以外は、実施例1と全く同様にして3種類の記録媒体1を作製した。ただし、この時、Auと基板の密着性を向上させるためにAuの下引き層として膜厚5nmのCr層を真空蒸着法により形成している。

【0094】次に、実施例1と同様に、かかる記録媒体の表面凹凸形状を調べたところ、アモルファスカーボン層厚が5nm、10nm、20nmの全てのものに関し、10μm角においてその表面の凹凸は1nm以下であった。

【0095】さらに記録・再生・消去の実験を行ったところ、実施例1と同様の結果を得た。

【0096】以上の実施例より、基板電極上にアモルファスカーボン層を設けることにより、基板電極の平坦性が向上し、なおかつ疎水面を保つことができるため、プ

プローブ電極を用いた電気的な高密度記録・再生等を行う情報処理装置において、高いS/N比、高速アクセスが得られる記録媒体を容易に提供することが可能となった。

【0097】ただし、成膜するアモルファスカーボン層の膜厚は基板電極の材料・成膜方法・成膜条件等によって変える必要がある。これは、基板電極表面に存在する凹凸に応じて平坦化に必要なアモルファスカーボン層の膜厚が異なるためである。

【0098】また、以上述べてきた実施例中では、記録層の形成にLB法を使用してきたが、極めて薄く均一な膜が形成できる成膜法であればLB法に限らず使用可能であり、具体的にはMBEやCVD法等の成膜法が挙げられる。更に、基板材料やその形状も本発明は何ら限定するものではない。さらには、本実施例においてはプローブ電極を1本としたが、記録・再生用のものとトラッキング用のものを各々分けて2本以上としても良い。

【0099】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、基板電極上に適切な膜厚のアモルファスカーボン層を設けることにより、基板電極の平坦性が向上し、かつ、疎水面を保つことができるため、種々の基板および種々の基板電極材料を自由に選ぶことができる。従って、プローブ電極を用いた電気的な高密度記録・再生等を行う情報処理装置において、高いS/N比、高速アクセスが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る情報処理装置において、プローブ電極と記録媒体の主要部の模式図である。

【図2】本発明の再生信号の周波数スペクトラムのダイヤグラムである。

【図3】STMを応用した本発明に係る情報処理装置の

構成例である。

【図4】従来例の記録再生装置の主要部の模式図である。

【図5】従来例の再生信号の周波数スペクトラムのダイヤグラムである。

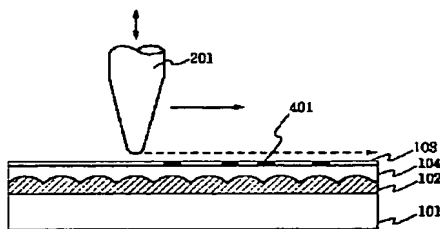
【図6】本発明の記録媒体に記録を行う際に加えるパルス電圧の波形図である。

【図7】本発明で用いた記録層の電気メモリー効果を示す図である。

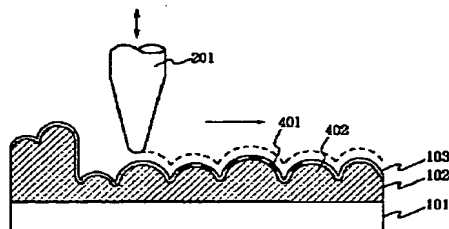
【符号の説明】

- 101 基板
- 102 基板電極
- 103 記録層
- 104 アモルファスカーボン層
- 201 プローブ電極
- 202 XYステージ
- 203 プローブ電極支持体
- 204 Z軸リニアアクチュエータ
- 205 X軸リニアアクチュエータ
- 206 Y軸リニアアクチュエータ
- 207 パルス電圧印加回路
- 301 増幅器
- 302 対数圧縮器
- 303 低域通過フィルタ
- 304 誤差増幅器
- 305 ドライバー
- 306 XYステージ位置制御駆動回路
- 307 高域通過フィルタ
- 401 データビット
- 402 結晶粒
- 403 データ信号帯域

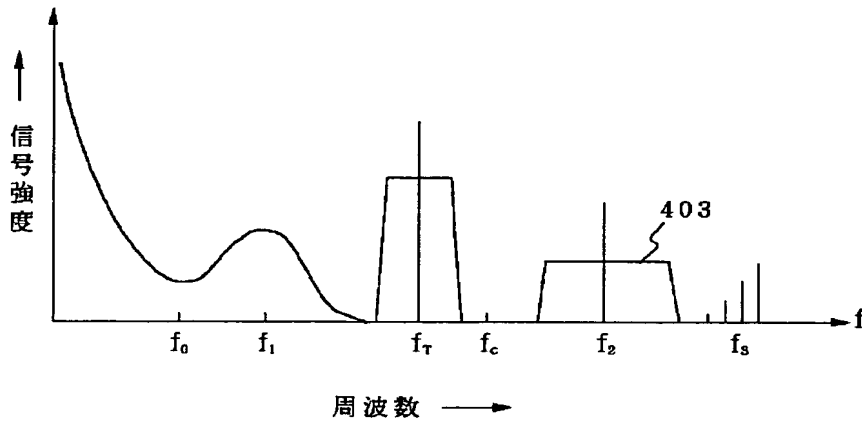
【図1】



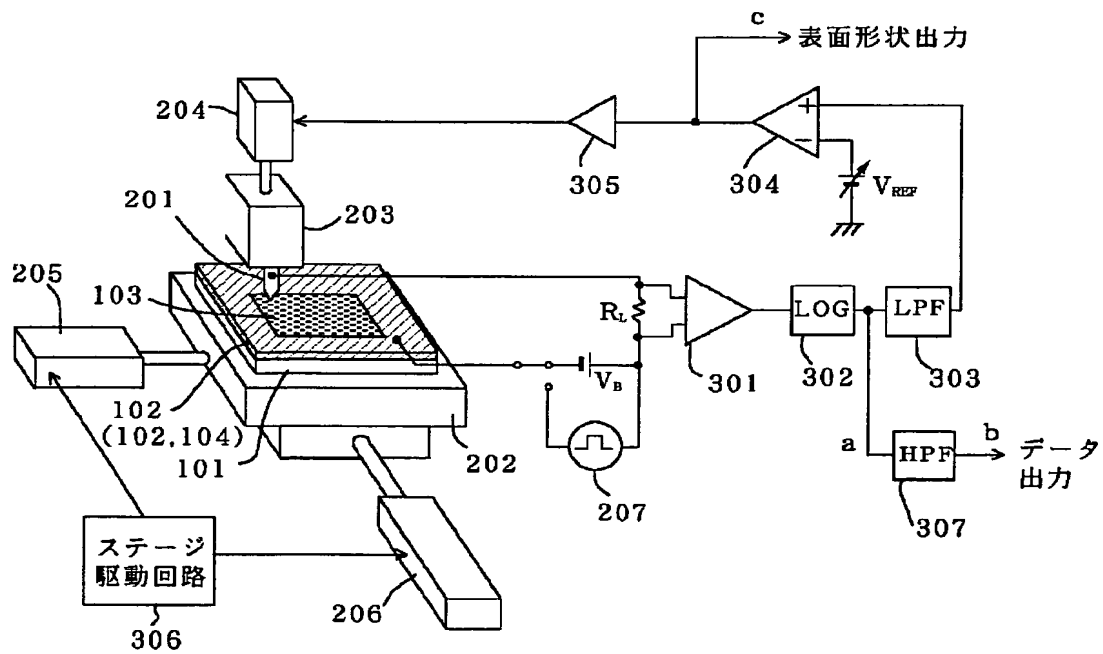
【図4】



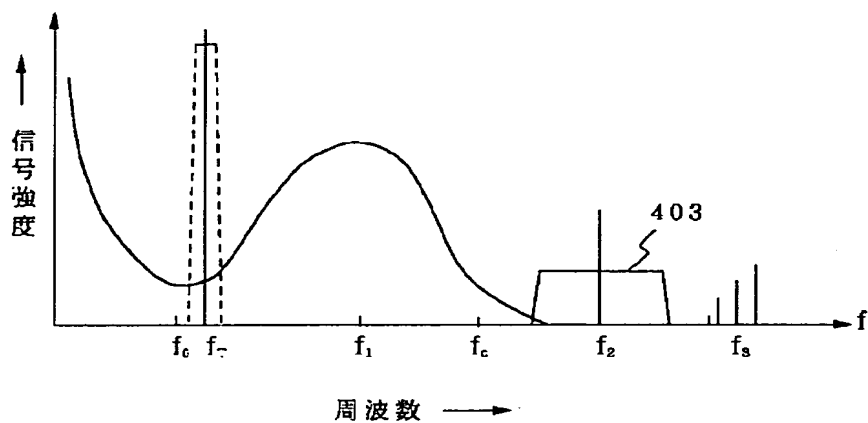
【図2】



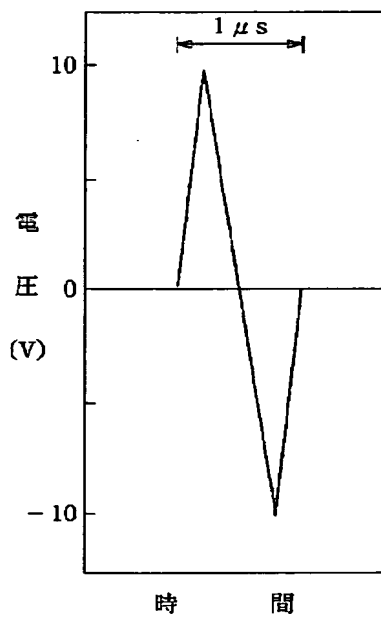
【図3】



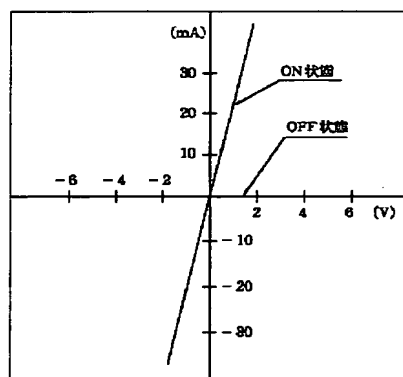
【図5】



【図6】



【図7】



This Page Blank (front)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-028549

(43)Date of publication of application : 05.02.1993

(51)Int.Cl.

G11B 9/00

(21)Application number : 03-205625

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 23.07.1991

(72)Inventor : KAWADE ISAAKI

ISHIZAKI AKIYOSHI

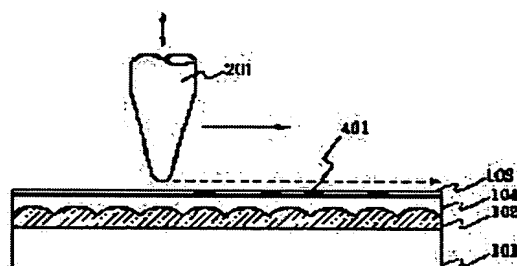
MORIKAWA YUUKO

(54) RECORDING MEDIUM AND INFORMATION PROCESSOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To assure the smoothness and hydrophobic property of the recording surface of the recording medium which executes recording, reproducing, etc., of information by using a probe electrode applying the principle of STM and eventually to attain high S/N, high-density recording, reproducing, etc., by high- speed access.

CONSTITUTION: This recording medium is used for the information processor for executing recording, reproducing, etc., of the information by detecting the current flowing in an element by the probe electrode and is constituted by providing an amorphous carbon layer 104 on a substrate electrode 102 to be disposed opposite to the probe electrode 201 and laminating a recording layer 103 having an electric memory effect on this amorphous carbon layer 104.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

This Page Blank (usps)

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2981789

[Date of registration] 24.09.1999

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The record medium characterized by carrying out the laminating of the record layer which is the record medium used for the information processor which detects the current which flows for a component with a probe electrode, and performs informational record playback etc., prepares an amorphous carbon layer on the substrate electrode which carries out opposite arrangement with a probe electrode, and has an electric memory effect on this amorphous carbon layer.

[Claim 2] The record medium according to claim 1 with which thickness of said record layer is characterized by several angstrom or more being 100A or less.

[Claim 3] The record medium according to claim 1 or 2 with which said record layer is characterized by having the built up film which accumulated the monomolecular film or this monomolecular film of an organic compound.

[Claim 4] said record layer -- LB -- the record medium according to claim 1 or 2 characterized by being the built up film which accumulated the monomolecular film or this monomolecular film of an organic compound formed of law.

[Claim 5] The record medium according to claim 1 or 2 characterized by having the built up film which accumulated the monomolecular film or this monomolecular film of an organic compound which has the group to which said record layer has a conjugation pi electron system in a molecule, and a group with sigma electronic level.

[Claim 6] claims 1-5 -- the information processor characterized by having at least the probe electrode which carried out opposite arrangement, this record medium and a means to impress an electrical potential difference probe inter-electrode, and a means to detect the tunnel current which flows this record medium and probe inter-electrode, in the record medium and this record medium of any one publication, and performing record, informational playback, or informational elimination.

[Translation done.]

This Page Blank (uspto)

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] In the information processor concerning this invention, it is the mimetic diagram of the body of a probe electrode and a record medium.

[Drawing 2] It is the diagram of the frequency spectrum of the regenerative signal of this invention.

[Drawing 3] It is the example of a configuration of the information processor concerning this invention adapting STM.

[Drawing 4] It is the mimetic diagram of the body of the record regenerative apparatus of the conventional example.

[Drawing 5] It is the diagram of the frequency spectrum of the regenerative signal of the conventional example.

[Drawing 6] It is the wave form chart of the pulse voltage applied in case it records on the record medium of this invention.

[Drawing 7] It is drawing showing the electric memory effect of the record layer used by this invention.

[Description of Notations]

101 Substrate
102 Substrate Electrode
103 Record Layer
104 Amorphous Carbon Layer
201 Probe Electrode
202 X-Y Stage
203 Probe Electrode Support
204 Z-axis Linear Actuator
205 X-axis Linear Actuator
206 Y-axis Linear Actuator
207 Pulse-Voltage Impression Circuit
301 Amplifier
302 Logarithmic-Compression Machine
303 Low Pass Filter
304 Error Amplifier
305 Driver
306 X-Y Stage Position Control Actuation Circuit
307 High Pass Filter
401 Data Bit
402 Crystal Grain
403 Data Signal Band

[Translation done.]

This Page Blank (esp)

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the information processor using the record medium and it which are used for the mass high density record medium adapting the principle of a scanning tunneling microscope.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the application of a memory device makes the nucleus of the electronics industry, such as a computer and its related equipment, a videodisk, and a digital audio disk, and the development is also progressing actively. It is mentioned that it is high-density, the engine performance required of a memory device generally has high (5) productivity with little (1) (4) with small (3) error rate with quick storage capacity speed of response of large (2) record and playback power consumption, and a price is cheap etc.

[0003] Although magnetic memory and semiconductor memory made from the magnetic substance or a semi-conductor till the former were in use, the optical-memory component using the cheap and high-density record medium using organic thin films, such as organic coloring matter and a photopolymer, etc. has appeared with progress of a laser technique in recent years.

[0004] On the other hand, the scanning tunneling microscope (it abbreviates to STM henceforth) which can carry out direct observation of the electronic structure of the surface atom of a conductor is developed recently (G BINIHHI et al., FERUBETIKA FIJIKA AKUTA, 55,726(1982).). It comes to be able to perform measurement of the high resolution of a real space image regardless of a single crystal and an amorphous substance, and moreover, it also has the advantage which can be observed with low power, without doing breakage by the current to a medium, and since it is possible to make it operate also in atmospheric air further, wide range application is expected.

[0005] If this STM applies an electrical potential difference and brings it close to the distance of about 1nm between a metaled probe (probe electrode) and the conductive matter, it will use that tunnel current flows in the meantime. While this current is dramatically sensitive to both distance change, and the surface structure of real space can be drawn by scanning a probe so that tunnel current may be kept constant, the various information about all the electron clouds of a surface atom can also be read.

[0006] Under the present circumstances, the resolution of field inboard is about 0.1nm. Therefore, if the principle of STM is applied, it is possible to fully perform high density record playback to atomic order (0. several nanometers). As the record playback approach in this case, by adding local electric field to a probe electrode and substrate inter-electrode the approach of changing the shape of surface type of a substrate electrode locally, and a corpuscular ray (an electron ray --) The approach of changing the surface state of a suitable record layer using energy lines, such as high energy electromagnetic waves, such as an ionic line or an X-ray, and visible, ultraviolet radiation, recording, and reproducing by STM, The method of performing record and playback using STM etc. is proposed using the thin film layer of the ingredient which has a memory effect to the switching characteristic of an electrical potential difference and a current as a record layer, for example, a pi electron system organic compound, and chalcogen ghosts. According to this approach, 10nm, then mass record playback of 10¹² bit/cm² are possible in the bit size of record.

[0007] The example of a configuration of the record regenerative apparatus which applied STM to

This Page Blank (usps)

drawing 3 is shown. Hereafter, it explains according to a drawing. What exists at the core of this Fig. is a substrate 101, the substrate electrode 102, and the record medium that consists of a record layer 103. The Z-axis linear actuator to which in 201 an X-Y stage and 203 drive a probe electrode to the base material of a probe electrode, and a probe electrode and 202 drive 204 to a Z direction, and 205,206 are linear actuators which drive an X-Y stage in X and the direction of Y, respectively.

[0008] 301 is amplifier which detects the tunnel current which flows from the probe electrode 201 to the electrode layer 102 through the record layer 103. a logarithm for 302 to change change of tunnel current into the value proportional to the gap distance of the probe electrode 201 and the record layer 103 -- a compressor and 303 are the low pass filters for extracting the surface irregularity component of the record layer 103. The error amplifier with which 304 detects the error of reference voltage VREF and the output of a low pass filter 303, and 305 are drivers which drive the Z-axis linear actuator 204. 306 is an actuation circuit which performs position control of an X-Y stage. 307 is a high pass filter which separates a data component.

[0009] 207 is a circuit for impressing the pulse voltage for record and playback / elimination between the probe electrode 201 and an electrode 102. Since probe current changes rapidly when impressing a pulse voltage, the driver 305 is controlling the HOLD circuit to be turned on to become fixed about output voltage in the meantime.

[0010] The cross section of a record medium 1 and the head of the probe electrode 201 which are the mimetic diagram of the body of the record regenerative apparatus of the conventional example are shown in drawing 4 . The data bit by which 401 were recorded on the record layer 103, and 402 are the crystal grain made when the electrode layer 102 was formed on a substrate 101 among this Fig. The magnitude of this crystal grain 402 is about 30-50nm, when it forms by the vacuum deposition method, a spatter, etc. using the usual metal as an ingredient of the electrode layer 102.

[0011] The gap of the probe electrode 201 and the record layer 103 can be kept constant by the circuitry shown in drawing 3 . That is, after detecting the tunnel current which flows between the probe electrode 201 and the record layer 103 and minding the logarithmic-compression machine 302 and a low pass filter 303, the gap of the probe electrode 201 and the record layer 103 can be made regularity by controlling the Z-axis linear actuator 204 which supports the probe electrode 201 so that this compound value may approach zero in this value as compared with reference voltage.

[0012] Furthermore, the data of the record layer 103 are detectable by driving X-Y stage 202 by the probe electrode's 201 tracing the front face of a record medium, and separating the high region frequency component of the signal of a points (drawing 3).

[0013] The signal strength spectrum to the frequency of the signal of a points at this time is shown in drawing 5 . The signal of the frequency component not more than f_0 is based on loose boom hoisting of the medium by the curvature of a substrate 101, distortion, etc. The signal centering on f_1 is based on the irregularity of the front face of the record layer 103, and is based on the crystal grain 402 produced mainly at the time of electrode material formation. f_2 is the carrier component of record data, and 403 shows a data signal band. f_3 is a signal component produced from the atom of the record layer 103, and molecular arrangement. Moreover, f_T is a tracking signal. Although not illustrated in the record regenerative apparatus of drawing 3 , the tracking signal f_T is a signal for the probe electrode 201 to pursue a data stream, and is realized by writing in a signal detectable if a level difference is formed on a medium or it separates from a truck.

[0014] Moreover, the epitaxial growth which heats a crystalline substrate in vacuum deposition and is produced on a substrate apart from the approach described above as the formation approach of a substrate electrode is used, and the attempt from a viewpoint of the high crystallinity and high stacking tendency film formation of forming a substrate electrode, and the attempt which heat-treats the usual vacuum evaporation substrate and recrystallizes a substrate electrode layer occur.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When the substrate electrode shown in the conventional example was used for the record medium used for a record regenerative apparatus, there were the following troubles.

[0016] (1) When forming a substrate electrode by the usual vacuum evaporation approach, in order to employ efficiently the high resolution which is the description of **.STM and to perform high density record, it is desirable to place the data signal band 403 between f_1 and f_3 . In this case, in

This Page Blank (uspto)

order to separate a data component, the high pass filter 307 of cut-off frequency f_C is used. However, Susono of the signal component of f_1 has lapped with the data signal band 403. This is because the signal component of f_1 originates in the crystal grain 402 of the electrode layer 102, and the record size and bit spacing of data are because it is approaching with 1-10nm to 30-50nm of crystal grain 402.

[0017] For this reason, there was a possibility that S/N of data playback might fall.

[0018] **. The tracking signal f_T can be placed only near f_0 . For this reason, the tracking signal f_T becomes a quite low frequency compared with a data signal band, and the data trace precision of tracking falls. This makes the reading error rate of data high as a result, and is reducing the dependability as a record regenerative apparatus.

[0019] (2) the approach which used **. epitaxial growth when a substrate electrode was formed using epitaxial growth is difficult to maintain a substrate at a certain hot constant temperature -- moreover, there is a trouble that the substrate which can be used is restricted to a crystalline object.

[0020] (3) **[when heat-treating the substrate electrode formed by the usual vacuum evaporation approach]. -- when it was going to attain smooth nature to the extent that the technical problem of the above-mentioned ** and ** is prevented, the case where a damage joins a substrate electrode layer was required of this approach.

[0021] That is, the place made into the object of this invention is to offer the record medium with which the high S/N ratio which can perform electric high density record, playback, etc. using an amorphous carbon layer, and rapid access are obtained, and the information processor using it in view of the trouble of the conventional technique mentioned above.

[0022]

[Means for Solving the Problem and its Function] It is the record medium used for the information processor which detects the current which flows for a component with a probe electrode, and performs informational record playback etc., and the place by which it is characterized [of this invention] prepares an amorphous carbon layer on the substrate electrode which carries out opposite arrangement with this probe electrode, and is in the point used as the record medium which carried out the laminating of the record layer which has an electric memory effect on this amorphous carbon layer.

[0023] Moreover, 100A or less of thickness of said record layer is in the record medium which is 30A or less more than number on-GUSUROTOMU preferably more than number on-GUSUROTOMU.

[0024] Furthermore, said record layer is characterized by the record medium which has the built up film which accumulated the monomolecular film or this monomolecular film of an organic compound.

[0025] Moreover, this monomolecular film or built up film is film which formed membranes by the Langmuir-Blodgett's technique (LB law), and it is characterized also by the record medium which has the group to which said organic compound has a conjugation pi electron system in a molecule, and a group with sigma electronic level.

[0026] Said amorphous carbon layer is not concerned with the ingredient of the substrate electrode which is a substrate, but has the operation which eases and carries out flattening of the irregularity which existed in this substrate electrode surface. And in case a monomolecular film is accumulated by the LB method and a record layer is formed, in the case of the substrate electrode which used the ingredient which has a hydrophilic property, hydrophobing processing must be performed, but in this invention, since an amorphous carbon layer is hydrophobicity, it is realizable [a layer / hydrophobing] at flattening and coincidence. In addition, amorphous carbon is a conductive ingredient and has also played a role of a substrate electrode simultaneously.

[0027] By this approach, irrespective of the construction material of a substrate electrode, it is possible to carry out flattening of the front face, and hydrophobing is realized simultaneously. Consequently, when performing record and playback of the electric high density using a probe electrode, it becomes possible to offer easily the record medium with which a high S/N ratio and rapid access are obtained.

[0028] Furthermore, the place by which it is characterized [of this invention] is in the point used as the information processor which has at least the probe electrode which carried out opposite



This Page Blank

This Page Blank

This Page Blank (uspto)

This Page Blank

arrangement, this record medium and a means to impress an electrical potential difference probe inter-electrode, and a means to detect the tunnel current which flows between this record medium and a probe electrode, in the above record media and this record medium, and performs informational record or playback.

[0029] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0030] As an example of the record medium of this invention, the sectional view is shown in drawing 1. Although what kind of ingredient may be used as long as a front face is smooth to some extent since it uses as a substrate 101 used for this invention in order to support the substrate electrode 102, the substrate ingredient which can be used a little by the method of forming a substrate electrode is limited.

[0031] That what is necessary is just what has high conductivity as an ingredient of the substrate electrode formed on such a substrate, many ingredients including conductive oxides, such as graphite, and silicide, ITO, are mentioned to metals and these alloys, such as Au, Pt, Ag, Pd, aluminum, In, Sn, Pd, and W, and a pan, and application to these this inventions can be considered. A thin film technology conventionally well-known also as an electrode forming method using this ingredient is enough.

[0032] Also about formation of the amorphous carbon layer 104 in this invention, a well-known thin film technology is conventionally enough, and a vacuum deposition method (resistance heating method) etc. is mentioned. Moreover, although based also on the smooth nature of a substrate electrode about the thickness of an amorphous carbon layer, 3nm or more is desirable.

[0033] Although application of vacuum deposition, the ionized cluster beam method, etc. is also specifically possible about formation of the record layer 103 used by this invention, in the well-known conventional technique, the LB method is very suitable from a controllability, ease, repeatability, and the smooth nature of a record layer front face.

[0034] According to this LB method, the super-[organic] thin film which can form easily the monomolecular film of the hydrophobic section and the organic compound which has a hydrophilic part, or its built up film on a substrate into 1 molecule, and has the thickness of molecule order, and has homogeneity and the smooth nature which was homogeneous and reflected the smooth nature of a substrate electrode over a large area can be supplied to stability.

[0035] this LB -- in the molecule of the structure where law has a hydrophilic part and the hydrophobic section in intramolecular, when both balance (amphiphilic balance) is kept moderate, a molecule is the approach of forming a monomolecular film or its built up film using turning a hydrophilic radical downward on the water surface, and becoming the layer of a single molecule.

[0036] Here, as a radical which constitutes at least the hydrophobic section, various hydrophobic groups, such as saturation generally known widely and an unsaturated hydrocarbon radical, and a condensation polycyclic aromatic series radical, a chain-like polycyclic phenyl group, are mentioned. Independent or its plurality is put together respectively, and these constitute at least the hydrophobic section.

[0037] On the other hand, as for the most typical thing as a component of a hydrophilic part, hydrophilic radicals, such as a carboxyl group, an ester group, an acid-amide radical, an imide radical, hydroxyl, and also an amino group (1, the 2 or 3rd class, and the 4th class), etc. are mentioned. Independent or its plurality is put together respectively, and these also constitute the hydrophilic part of the above-mentioned molecule.

[0038] It has these hydrophobic radicals and hydrophilic radicals simulataneously with sufficient balance, and if it is the organic molecule which has insulation, it will be possible on the water surface to form a monomolecular film, and it will become a very suitable ingredient to this invention.

[0039] It becomes possible to use the organic monomolecular film which carried out the laminating of the ingredient which has a memory switching phenomenon (electric memory effect) in the current-voltage characteristic as a record layer used by this invention, for example, the molecule which has simulataneously a group with a conjugation pi electron system, and the group which has only sigma electronic level, on the electrode, or its built up film. An electric memory effect can be made to change reversibly to a low resistance condition (ON condition) and a high resistance condition (OFF condition) by impressing the electrical potential difference beyond a threshold with

This Page Blank (uspto)

possible making it change to the condition (drawing 7 : ON condition, OFF condition) which shows two or more conductivity which is different, respectively where thin films, such as the aforementioned organic monomolecular film and its built up film, are arranged to inter-electrode [of a couple] (switching). Moreover, each condition can be held even if it does not impress an electrical potential difference (memory).

[0040] Generally, since most organic materials show insulation or half-insulation, the organic material which has a group with a conjugation pi electron system applicable to this invention is remarkably various.

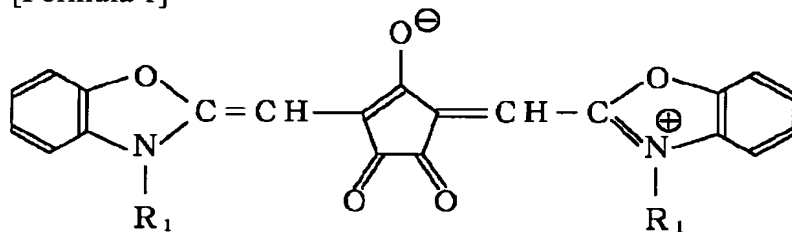
[0041] As structure of coloring matter of having a suitable pi electron system for this invention For example, the coloring matter which has porphyrin frames, such as a phthalocyanine and a tetraphenyl porphyrin, The azulene system coloring matter and the quinoline which have a squarylium radical and a crocodile nick methine group as a joining chain, The coloring matter of the cyanine system resemblance which combined two nitrogen-containing heterocycles, benzothiazole, benzo oxazole, etc., by the squarylium radical and the crocodile nick methine group, Or condensation polycyclic aromatic series, such as cyanine dye, an anthracene, and a pyrene, And the open chain compound in which the ring and the heterocyclic compound carried out the polymerization and the polymer of a diacetylene radical, Furthermore, metal complex compounds, such as a derivative of tetracyano quinodimethan or tetrathiafulvalene, its analog and its electron donor acceptor complex and also a ferrocene, and a tris bipyridine ruthenium complex, are mentioned.

[0042] As suitable polymeric materials for this invention, biopolymers, such as ring-opening-polymerization objects, such as condensation polymers, such as addition polymers, such as a polyacrylic acid derivative, and polyimide, and nylon, and bacteriorhodopsin, are mentioned, for example.

[0043] As an example, the molecule like the following etc. is mentioned, for example.

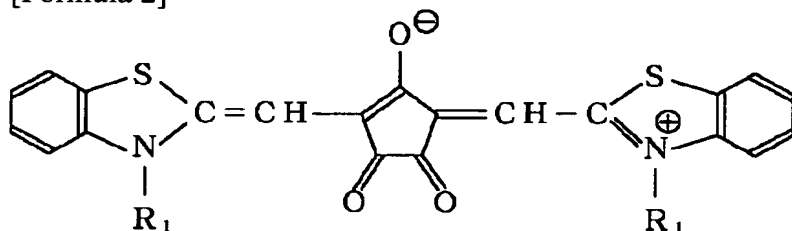
[Organic material I] crocodile nick methine coloring matter [0044] [<organic material>]

[Formula 1]



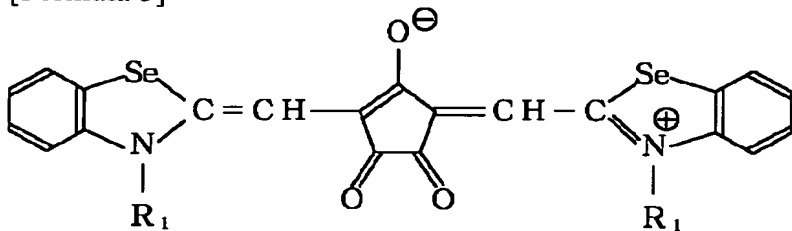
[0045]

[Formula 2]



[0046]

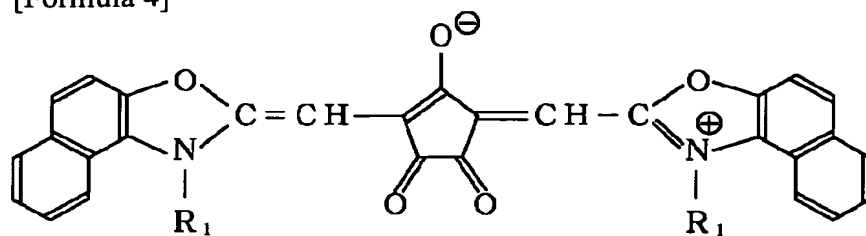
[Formula 3]



[0047]

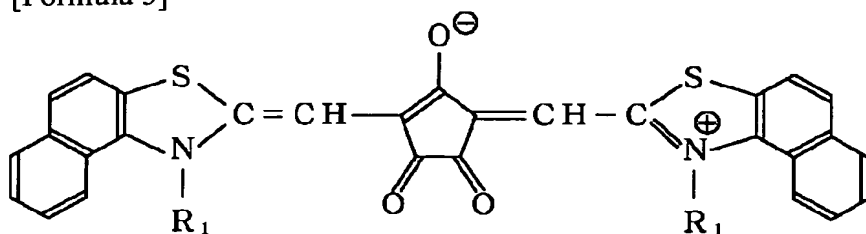
This Page Blank (uspto)

[Formula 4]



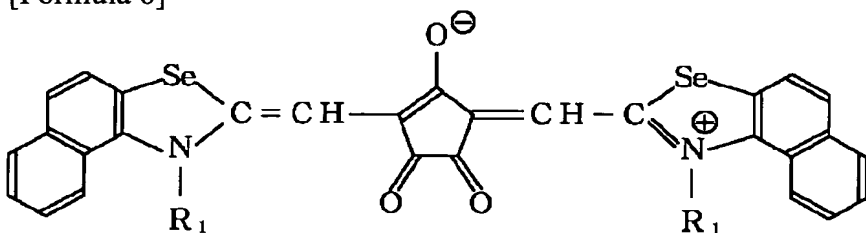
[0048]

[Formula 5]



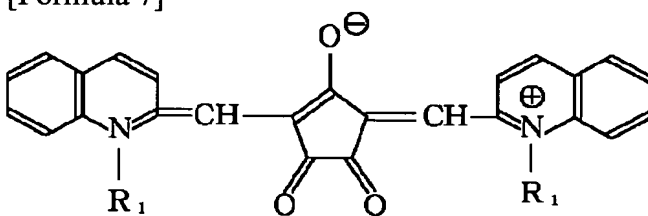
[0049]

[Formula 6]



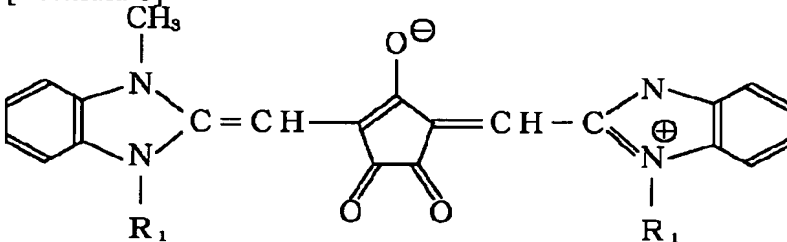
[0050]

[Formula 7]



[0051]

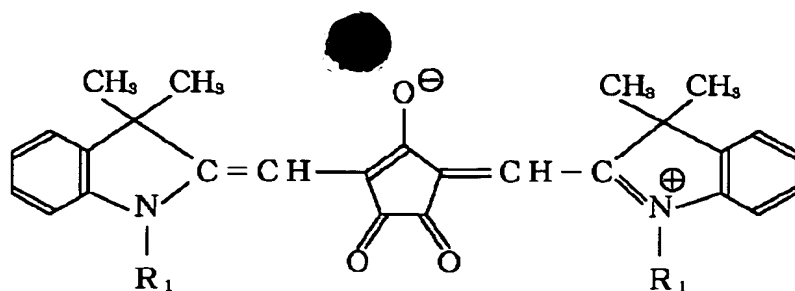
[Formula 8]



[0052]

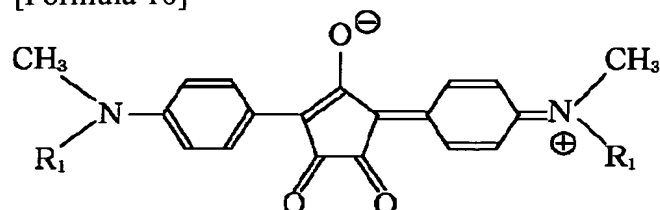
[Formula 9]

This Page Blank (uspto)



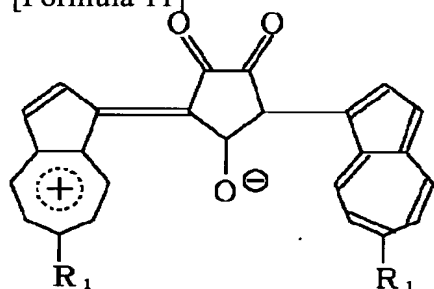
[0053]

[Formula 10]



[0054]

[Formula 11]

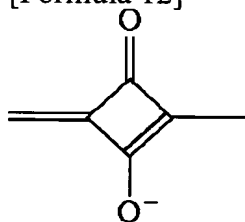


R1 is the long-chain alkyl group introduced in order to make a monomolecular film easy to be a thing considerable the bottom and to form in a group with the above-mentioned sigma electronic level on the water surface moreover here, and $5 \leq n \leq 30$ is suitable for the carbon number n.

The compound which replaced the crocodile nick methine group of the compound mentioned with [II] squarylium coloring matter [I] by the squarylium radical with the following structure.

[0055]

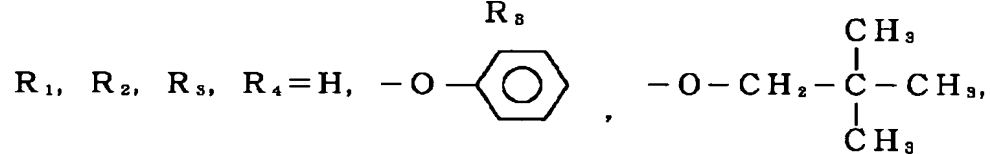
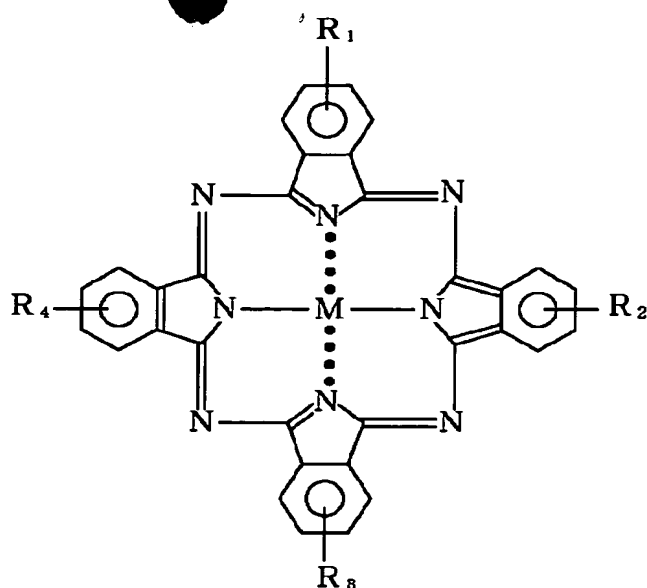
[Formula 12]



[0056]

[Formula 13] [III] porphyrin system coloring matter compound

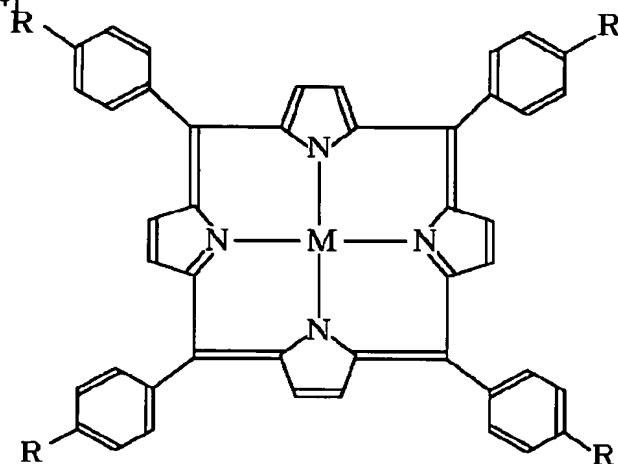
This Page Blank (11)



$M = H_2, Cu, Ni, Al-C1$ 及び希土類金属イオン

[0057]

[Formula 14]



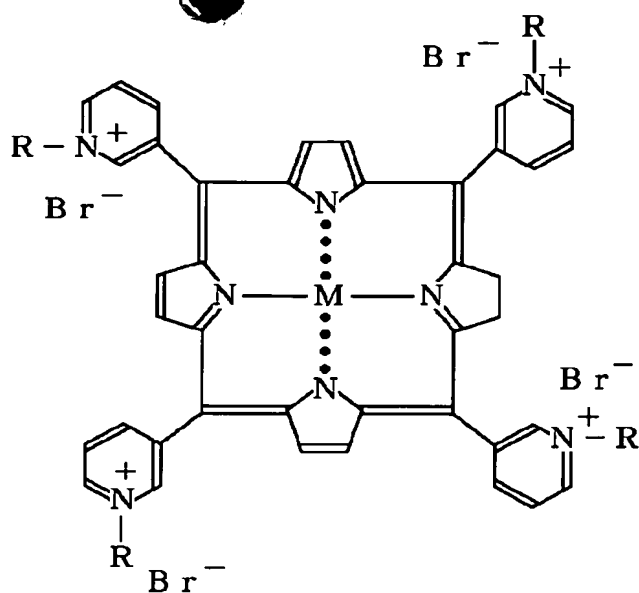
$R = OCH(COOH)C_nH_{2n+1} \quad 5 \leq n \leq 25$

$M = H_2, Cu, Ni, Zn, Al-C1$ 及び希土類金属イオン

[0058]

[Formula 15]

This Page Blank (dupl)



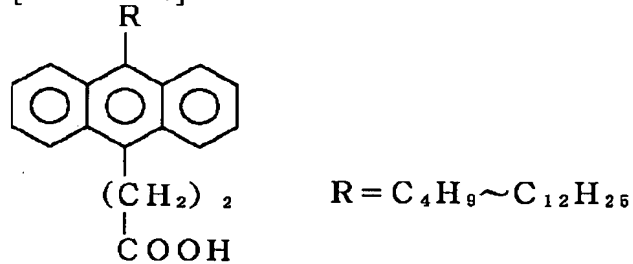
$$R = C_nH_{2n+1} \quad 5 \leq n \leq 25$$

$M = H_2, Cu, Ni, Zn, Al-Cl$ 及び希土類金属イオン

R was introduced in order to make a monomolecular film easy to form, and it is not restricted to the substituent mentioned here. Moreover, R_1-R_4 and R are equivalent to the group with sigma electronic level mentioned above.

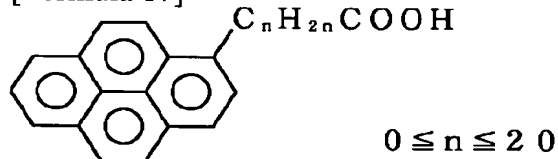
[IV] condensation polynuclear aromatic compound [0059]

[Formula 16]



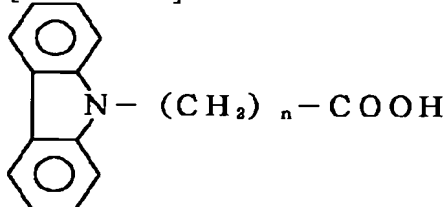
[0060]

[Formula 17]



[0061]

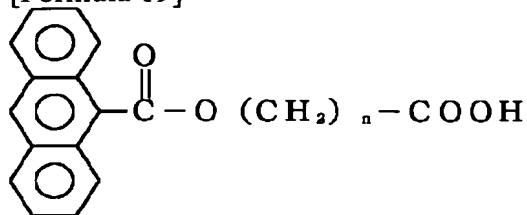
[Formula 18]



[0062]

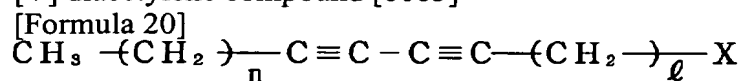
This Page Blank (except)

[Formula 19]



[V] diacetylene compound [0063]

[Formula 20]

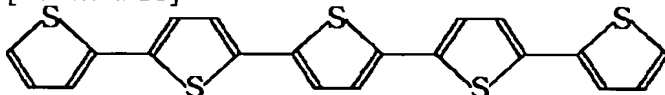


$$0 \leq n, \quad \ell \leq 20 \quad \text{但 } n + \ell > 10$$

X can also use -OH and -CONH₂ grade, although -COOH is generally used by the hydrophilic group.

[VI] In addition to this, it is [0064].

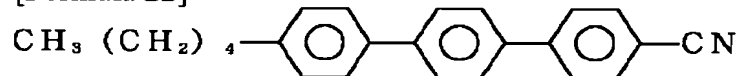
[Formula 21]



Quinquethienyl

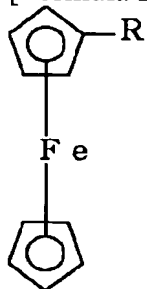
[0065]

[Formula 22]



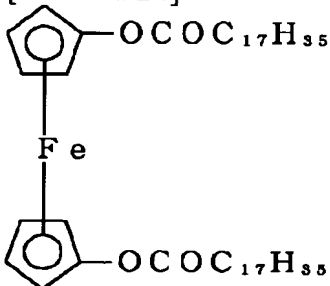
[0066]

[Formula 23]



[0067]

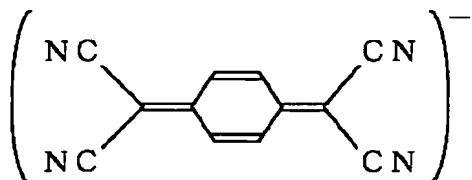
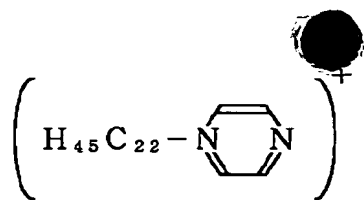
[Formula 24]



[0068]

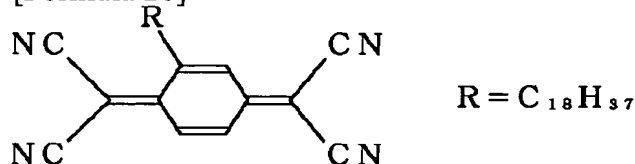
[Formula 25]

This Page Blank (unintentional)



[0069]

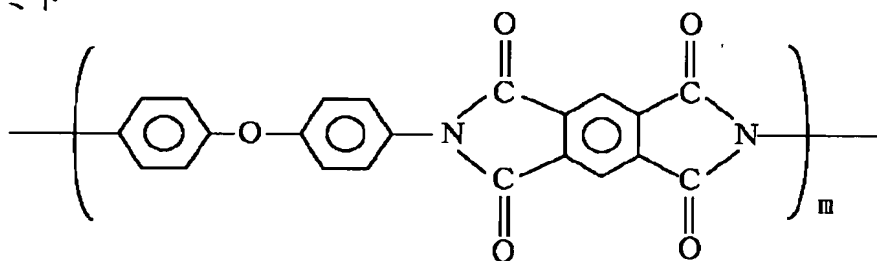
[Formula 26]



<Organic polymeric materials> [0070]

[Formula 27]

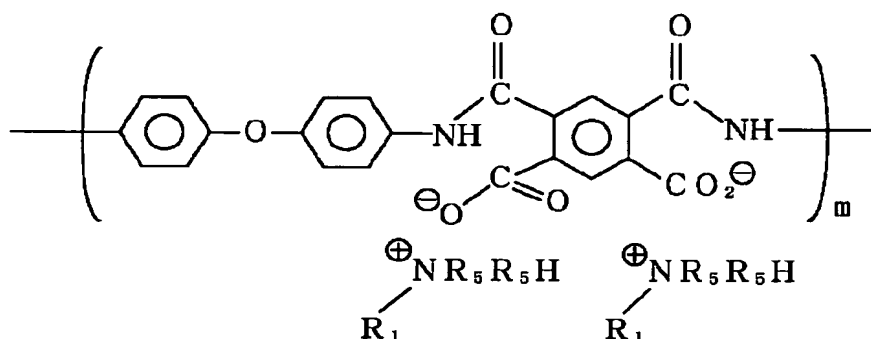
ポリイミド



[0071]

[Formula 28]

ポリアミク酸



R1 is the long-chain alkyl group introduced in order to make a monomolecular film easy to form on the water surface here, and $5 \leq n \leq 30$ is suitable for the carbon number n. Moreover, R5 is a short chain alkyl group, and $1 \leq n \leq 4$ is suitable for a carbon number n. $100 \leq m \leq 5000$ is suitable for polymerization degree m.

[0072] As mentioned above, the compound mentioned as an example is only basic structure, and it is not necessary to say that the various substitution products of these compounds are also suitable in this invention. In addition, if it is the organic material and the organic polymeric materials which fit the LB method also except the above, it cannot be overemphasized that it is suitable for this invention. For example, a biomaterial (for example, bacteriorhodopsin and a cytochrome (C)),

This Page Blank (uspte)

synthetic polypeptide (PBLG), etc. in which research is prospering in recent years are applicable.

[0073] Although the electric memory effect of the compound which has these conjugation pi electron systems is the thing of thickness several 10 micrometers or less and it is observed, since the distance between both must be close brought so that tunnel current may flow to a probe electrode and substrate inter-electrode in order to use the tunnel current which flows to a probe electrode and substrate inter-electrode at the time of record and playback, 0.several or more nm 10nm or less of thickness of the record layer of this invention is 0.several or more nm 3nm or less preferably.

[0074] Moreover, if the ingredient of the probe electrode 201 shows conductivity, anything may be used, for example, Pt, Pt-Ir, W, Au, Ag, etc. will be mentioned. In order to raise the resolution of record, playback, and elimination, it is necessary to sharpen the head of the probe electrode 201 as much as possible. Although a head configuration is controlled for a needlelike conductive ingredient by this invention using electrolytic polishing and the probe electrode 201 is produced, the production approach of the probe electrode 201 and a configuration are not limited to this at all.

[0075] Furthermore, two or more probe electrodes may be used -- it is not necessary to also restrict the number of the probe electrode 201 to one, and it divides the object for location detection, and the object for record / playback. Record and playback are performed by impressing an electrical potential difference to the record layer 103 from this probe electrode 201.

[0076] The frequency spectrum of the signal of a points is shown in drawing 2 among drawing 3 which showed the information processor concerning this invention. The signal of the frequency component not more than f_0 is based on loose boom hoisting of the medium by the curvature of a substrate 101, distortion, etc. f_2 is the carrier component of record data, and 403 shows a data signal band. f_3 is a signal component produced from the atom of the record layer 103, and molecular arrangement. Moreover, f_T is a tracking signal. The signal centering on f_1 is preparing a substrate with which this irregularity becomes smaller than the record signal, EQC, or record signal of data reflecting irregularity with the slight front face of a substrate. Change of this irregularity is 1nm or less in the record playback adapting STM. Moreover, in the record medium by this invention, the magnitude of the smooth side of record layer 103 front face becomes beyond 1-micrometer angle.

[0077] There is the following operation effectiveness this and by using the record medium which prepared the amorphous carbon layer on the substrate electrode.

** . The signal components f_1 and the data signal bands 403 by irregularity of record layer 103 front face do not overlap, and lowering of S/N by the breadth of the spectrum of f_1 does not have them. That is, the rate of a data error can be made small.

** . The tracking signal f_T can be placed near the data signal band 403. That is, since the frequency of the tracking signal f_T can be taken highly, the trace precision of tracking is fully securable.

** . Since the frequency of the tracking signal f_T is high, when forming the slot for this tracking in a record medium, a configuration almost comparable as data bit 401 size is sufficient, and tracking can be performed, without sacrificing recording density.

** . Since there is no irregularity of record layer 103 front face, there are few variation rates of the Z-axis of the probe electrode 201 when performing XY scan fixing the gap of record layer 103 front face and the probe electrode 201. For this reason, an X-Y stage can be extremely driven at a high speed.

** . Since there is no irregularity of record layer 103 front face, the location of the head atom with which the head of the probe electrode 201, i.e., tunnel current, flows is stabilized, and is chosen. Moreover, the ghost phenomenon in which tunnel current flows is lost between two or more atoms of the probe electrode 201 which is seen on record layer 103 irregular front face, and the record layer 103.

** . In the vacuum deposition of a substrate electrode, compared with the approach of heating a crystalline substrate, and using epitaxial growth and forming a substrate electrode on this substrate, a complicated process becomes completely unnecessary and it can be used for substrates other than a crystalline substrate.

[0078]

[Example] Hereafter, this invention is explained according to an example.

[0079] (Example 1) The glass substrate (# by Corning, Inc. 7059) which carried out optical polish was washed using neutral detergent and trichlene, and it considered as the substrate 101. Then, on

This Page Blank (usps)

the substrate 101, ITO with a thickness of 100nm was formed by the spatter, and the substrate electrode 102 was formed. Furthermore, carbon was formed with the vacuum deposition method (resistance heating) on the ITO substrate electrode. Thereby, carbon was formed in the shape of amorphous on the ITO electrode, and the amorphous carbon layer 104 was formed. The thickness of an amorphous carbon layer formed three kinds, 5nm, 10nm, and 20nm. Although the property on the front face of ITO was originally a hydrophilic property, it showed hydrophobicity with the coat of amorphous carbon. Thereby, the conventional hydrophobing processing became unnecessary. this substrate -- support -- carrying out -- the following -- LB -- the polyimide (it outlines Following PI) monomolecular film was accumulated by law, and this was made into the record layer 103.

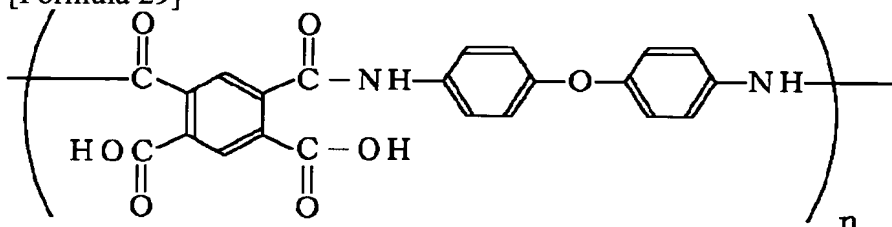
[0080] Below, the membrane formation approach of this LB film is shown.

[0081] After dissolving the polyamic acid (it omits Following PA) shown in ** 29 formula in a N,N-dimethylacetamide-benzene mixed solution (1:1v/V) (monomer conversion concentration $1 \times 10^{-3} \text{M}$), $1 \times 10^{-3} \text{M}$ by this solvent of N and N-dimethyloctadecyl amine adjusted separately were mixed to 1:2 (V/V), and the polyamide acid octadecyl amine salting in liquid shown in ** 30 formula was adjusted. After developing this solution on 20-degree C pure water and carrying out evaporation clearance of the solvent from the water surface, the surface pressure was raised to 25 mN/m, and the water surface top monomolecular film was made to form.

[0082] Next, holding this surface pressure uniformly, it was calmly immersed by part for 5mm/in rate so that said substrate might be crossed on the water surface, and the actuation pulled up further was repeated, and the Y-globe type monomolecular film of four layers was accumulated. Finally, by heat-treating this substrate for 10 minutes at 300 degrees C, PA built up film was imide-ized (** 31 formula), PI thin film used as the record layer 103 was formed, and the record medium 1 was obtained.

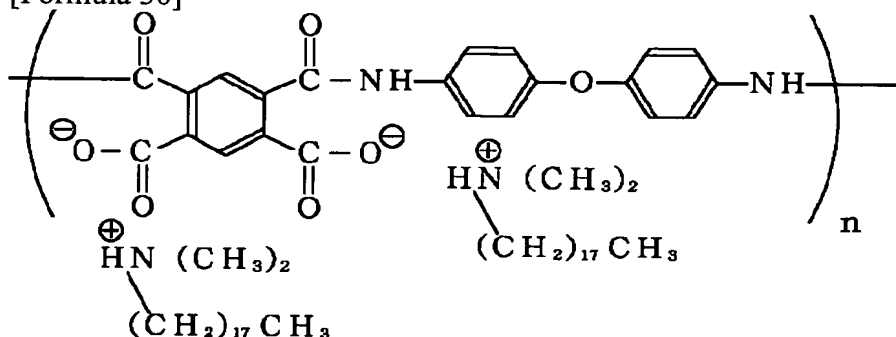
[0083]

[Formula 29]



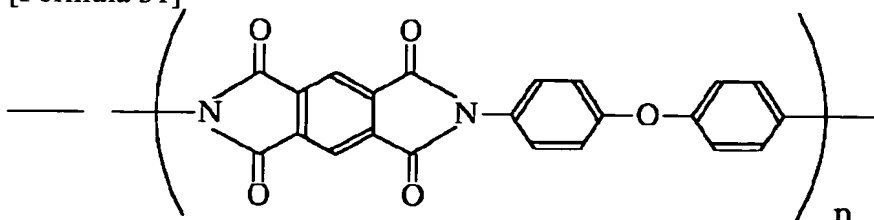
[0084]

[Formula 30]



[0085]

[Formula 31]



This Page Blank (uspto)

Next, the record medium produced by the approach mentioned above is installed on X-Y stage 202 of the information processor shown in drawing 3. The place which investigated the shape of surface type using the probe electrode 201 of platinum/rhodium, In 10-micrometer angle, the surface irregularity of the record medium whose thickness of an amorphous carbon layer the front face of a record medium is reflecting the smooth nature of an amorphous carbon layer, and is 20nm was 1nm or less (as for other record media, some irregularity was observed).

[0086] That is, the irregularity of several nm which existed in the grain-boundary part of an ITO substrate electrode - 10nm of numbers was eased by the amorphous carbon layer, and it was checked that smooth nature is improving.

[0087] Next, it experimented in record, playback, and elimination about the record medium whose thickness of an amorphous carbon layer is 20nm. The electrical potential difference of +1.5V was impressed between the probe electrode 201 and the electrode layer 102 of a record medium, and the distance (Z) of the probe electrode 201 and record layer 103 front face was adjusted, acting as the monitor of the current. At this time, probe current IP for controlling the distance Z of the probe electrode 201 and record layer 103 front face was set up so that it might be set to $10^{-10} \text{ A} \leq I_P \leq 10^{-11} \text{ A}$.

[0088] Next, information was recorded in 10nm pitch, making the probe electrode 201 scan. The probe electrode 201 was made into + side, it made the electrode layer 102 - side, and record of this information applied the rectangular pulse electrical potential difference more than the threshold electrical potential difference VthON shown in drawing 6 from which an electric memory ingredient (four layers of polyimide LB film) changes to a low resistance condition (ON condition). Then, the probe electrode 201 was returned to the recording start point, and the record layer 103 top was made to scan again. this time -- the reading appearance of record -- carrying out -- the time -- setting -- Z= -- it adjusted so that it might become fixed. Consequently, in the record bit, the probe current of 10nA extent flowed and it was shown that it is in ON condition.

[0089] In addition, it also checked all the record conditions having been eliminated by 10V more than the threshold electrical potential difference VthOFF on which an electric memory ingredient changes a probe electrical potential difference from ON condition to an OFF condition as a result of tracing a record location again, setting out and, and having changed in the OFF condition.

[0090] (Example 2) Three kinds of record media 1 were produced completely like the example 1 except having changed into Ag the ingredient of the substrate electrode 102 formed with vacuum deposition to an example 1. However, although the property on the front face of Ag was originally a hydrophilic property, it is hydrophobicity by formation of an amorphous carbon layer, and hydrophobing processing was able to be excluded.

[0091] Next, like the example 1, when the surface irregularity configuration of this record medium was investigated, the irregularity of the front face was [in / about all the things whose amorphous carbon thickness is 5nm, 10nm, and 20nm / 10 micrometer angle] 1nm or less.

[0092] When furthermore experimented in record, playback, and elimination, the same result as an example 1 was obtained.

[0093] (Example 3) Three kinds of record media 1 were produced completely like the example 1 except having changed into Au the ingredient of the substrate electrode 102 formed with vacuum deposition to an example 1. However, at this time, in order to raise the adhesion of Au and a substrate, Cr layer of 5nm of thickness is formed with the vacuum deposition method as an under-coating layer of Au.

[0094] Next, like the example 1, when the surface irregularity configuration of this record medium was investigated, the irregularity of the front face was [in / about all the things whose amorphous carbon thickness is 5nm, 10nm, and 20nm / 10 micrometer angle] 1nm or less.

[0095] When furthermore experimented in record, playback, and elimination, the same result as an example 1 was obtained.

[0096] preparing an amorphous carbon layer on a substrate electrode from the above example -- the surface smoothness of a substrate electrode -- improving -- in addition -- and since the non-dense water surface was maintained, in the information processor which performs electric high density record, playback, etc. using a probe electrode, it became possible to offer easily the record medium with which a high S/N ratio and rapid access are obtained.

This Page Blank (uspto)

[0097] However, it is necessary to change the thickness of the amorphous carbon layer which forms membranes according to the ingredient, the membrane formation approach, membrane formation conditions, etc. of a substrate electrode. This is because the thickness of an amorphous carbon layer required for flattening differs according to the irregularity which exists in a substrate electrode surface.

[0098] moreover -- the inside of the example described above -- formation of a record layer -- LB -- although law has been used, if it is the forming-membranes method which can form the very thin uniform film -- LB -- it is usable not only law but, and the forming-membranes methods, such as MBE and a CVD method, are specifically mentioned. Furthermore, this invention also limits neither a substrate ingredient nor its configuration at all. Furthermore, although the probe electrode was made into one in this example, the thing for record / playback and the thing for tracking are divided respectively, and it is good also as two or more.

[0099]

[Effect of the Invention] Since according to this invention the surface smoothness of a substrate electrode can improve and the non-dense water surface can be maintained by preparing the amorphous carbon layer of thickness suitable on a substrate electrode as stated above, a various substrate and various various substrate electrode materials can be chosen freely. Therefore, a high S/N ratio and rapid access are obtained in the information processor which performs electric high density record, playback, etc. using a probe electrode.

[Translation done.]

This Page Blank (up to)

This Page Blank

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] In the information processor concerning this invention, it is the mimetic diagram of the body of a probe electrode and a record medium.

[Drawing 2] It is the diagram of the frequency spectrum of the regenerative signal of this invention.

[Drawing 3] It is the example of a configuration of the information processor concerning this invention adapting STM.

[Drawing 4] It is the mimetic diagram of the body of the record regenerative apparatus of the conventional example.

[Drawing 5] It is the diagram of the frequency spectrum of the regenerative signal of the conventional example.

[Drawing 6] It is the wave form chart of the pulse voltage applied in case it records on the record medium of this invention.

[Drawing 7] It is drawing showing the electric memory effect of the record layer used by this invention.

[Description of Notations]

- 101 Substrate
- 102 Substrate Electrode
- 103 Record Layer
- 104 Amorphous Carbon Layer
- 201 Probe Electrode
- 202 X-Y Stage
- 203 Probe Electrode Support
- 204 Z-axis Linear Actuator
- 205 X-axis Linear Actuator
- 206 Y-axis Linear Actuator
- 207 Pulse-Voltage Impression Circuit
- 301 Amplifier
- 302 Logarithmic-Compression Machine
- 303 Low Pass Filter
- 304 Error Amplifier
- 305 Driver
- 306 X-Y Stage Position Control Actuation Circuit
- 307 High Pass Filter
- 401 Data Bit
- 402 Crystal Grain
- 403 Data Signal Band

[Translation done.]

This Page Blank (uspto)

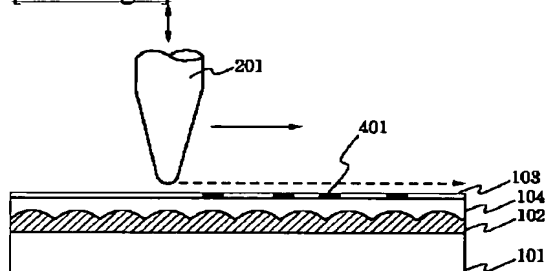
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

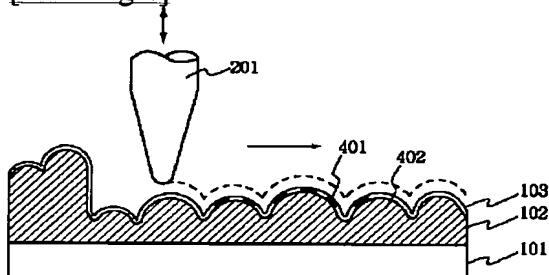
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

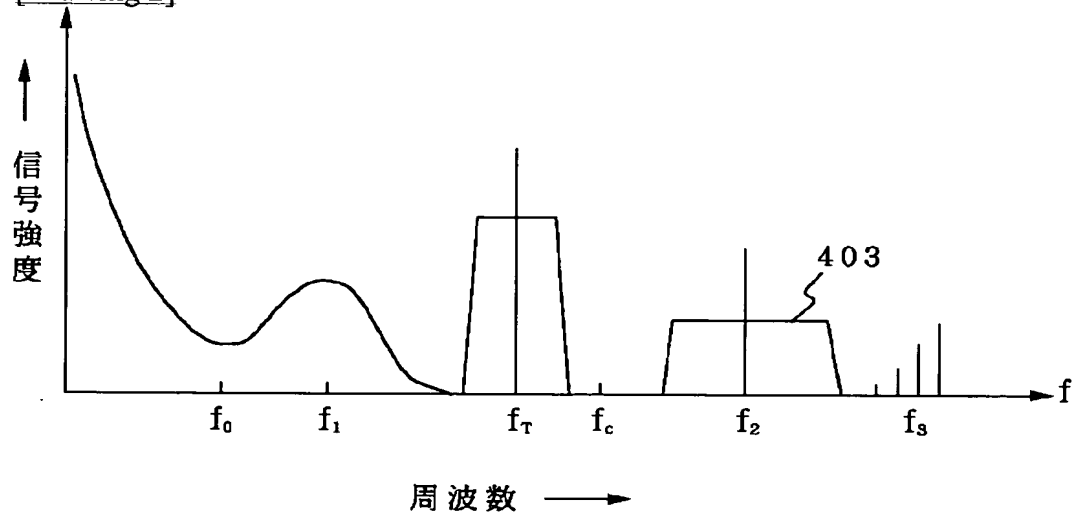
[Drawing 1]



[Drawing 4]



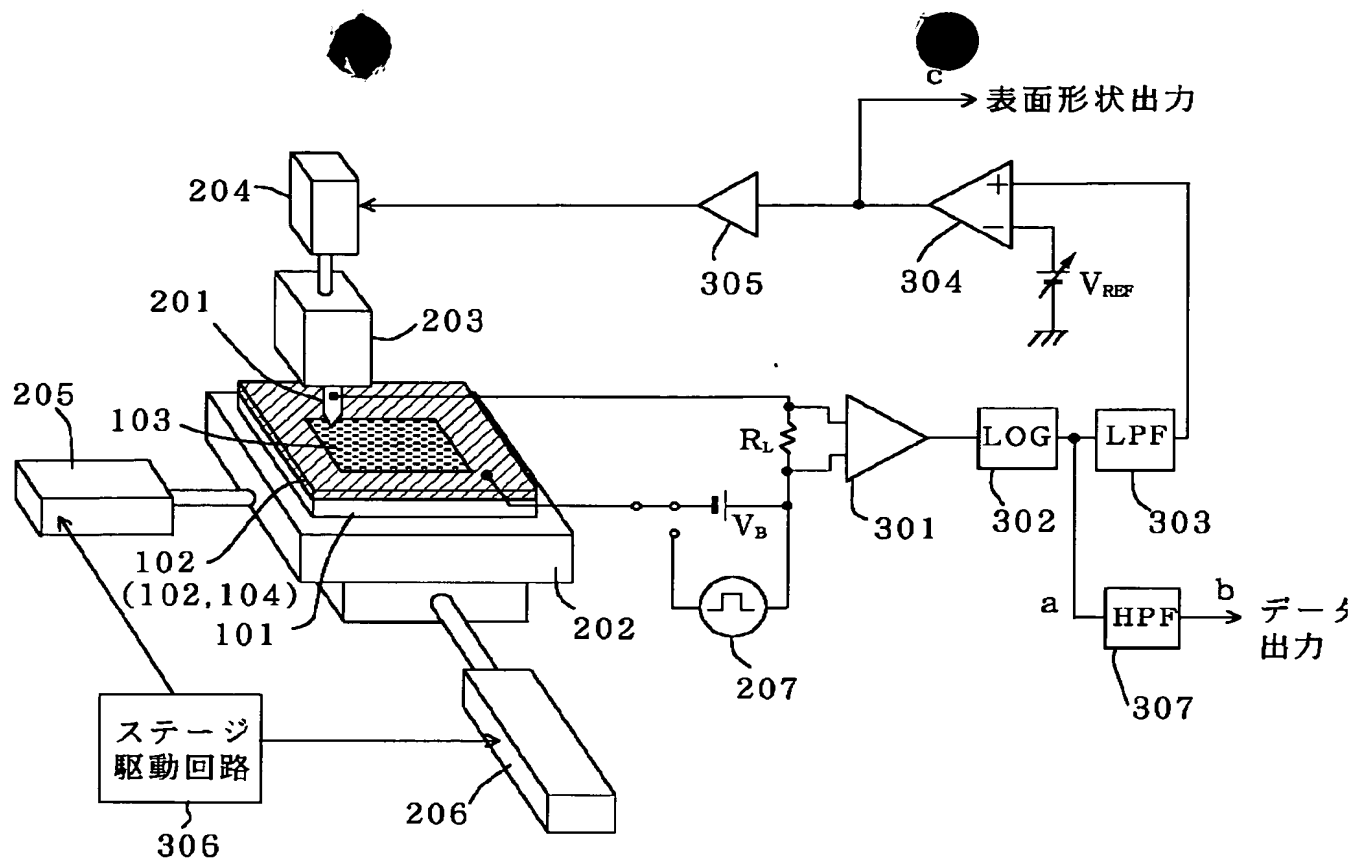
[Drawing 2]



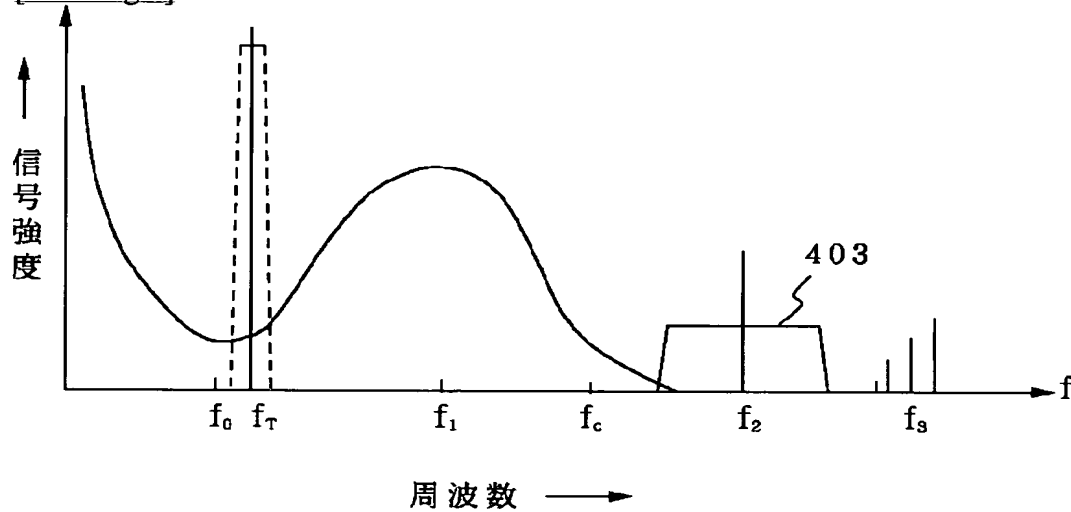
[Drawing 3]

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

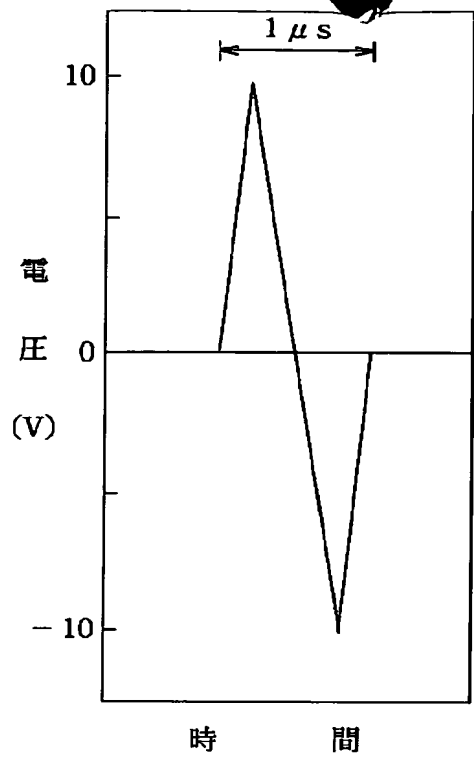


[Drawing 5]

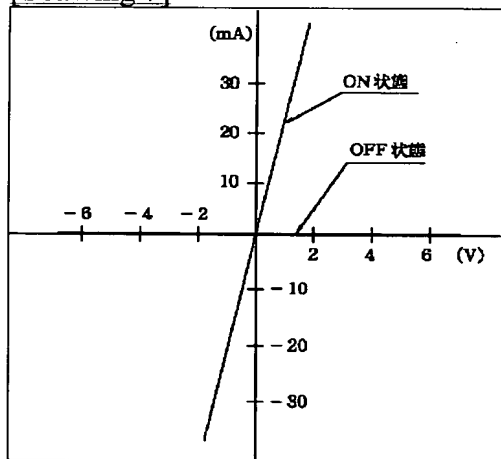


[Drawing 6]

This Page Blank (except)



[Drawing 7]



[Translation done.]

This Page Blank (uspto)